

Die Siedhitze

der

chemischen Verbindungen

als das wesentlichste Kennzeichen

zur Ermittlung ihrer Componenten;

nebst

vollständigen Beweisen für die Theorie der Molecularvolume der Flüssigkeiten.

Erster Theil, enthaltend:

die Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde.

Von

H. Schröder,

Professor der Physik und Chemie zu Mannheim.

Mannheim,

Verlag von Friedrich Bassermann.

1844.



Die Siedhitze

der

chemischen Verbindungen

als das wesentlichste Kennzeichen

zur Ermittlung ihrer Componenten;

nebst

vollständigen Beweisen für die Theorie der Molecularvolume der Flüssigkeiten.

Erster Theil, enthaltend:

die Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde.

Von

H. Schröder,

Professor der Physik und Chemie zu Mannheim.

MANNHEIM.

Verlag von Friedrich Bassermann.

1844.

Die Bildung

der

chemischen Verbindungen

[illegible]

[illegible]

[illegible] Beweis für die Theorie der [illegible]

[illegible]

von

[illegible]

[illegible]

Verlag von Friedrich [illegible]

[illegible]

Inhaltsverzeichniß.

Seite

Vorrede.

Ich glaube in vorliegender Schrift den Beweis zu führen, dass sich über die Molecularconstitution der flüchtigen organischen Verbindungen sehr bestimmte, und bis jetzt auf keinem anderen, als dem von mir eingeschlagenen Wege zu erlangende Begriffe entwickeln lassen, wenn durch Beobachtung mit Sicherheit drei Dinge festgestellt sind, nämlich: 1. die Elementarzusammensetzung; 2. die Dampfdichte; 3. die Siedhitze. Ich glaube den Beweis zu führen, dass diese Elemente der Beobachtung hinreichen zur Auffindung der Componenten, der zusammengesetzten Radicale einer Substanz, so oft diese nicht ohne hinreichende Analogien ist, d. h. so oft sie nicht Componenten enthält, welche in Ermangelung einer hinreichenden Anzahl von analogen Fällen als solche noch nicht aufgefunden sind, oder deren Einfluss auf die Siedhitze noch nicht ermittelt werden konnte.

Der Vergleich der Molecularvolume der als Componenten der organischen Verbindungen ermittelten Radicale hat gezeigt, dass dieselben bei correspondirenden Abständen von der Siedhitze gleich sind, oder in einfachen Verhältnissen stehen, und zwar so, dass sich ihre

Grösse aus den Elementen, aus welchen sie zusammengesetzt sind, berechnen lässt.

Ich glaube daher in vorliegender Schrift den vollständigen Beweis des schon früher mehrfach von mir vertheidigten Satzes zu führen, dass die Molecularvolume der Flüssigkeiten bei correspondirenden Abständen von der Siedhitze in einfachen Verhältnissen, im Verhältniss ganzer Zahlen stehen, und ich glaube zu zeigen, dass sich das Molecularvolum, und folglich auch das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit vorausbestimmen lässt, wenn durch Beobachtung ihre Elementarzusammensetzung und Siedhitze gegeben ist.

Umgekehrt: Wenn nur die Componenten einer flüchtigen Substanz gegeben sind, so kann man auch angeben: 1. ihre Dampfdichte, 2. das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, 3. ihre Siedhitze.

Dass ein erster Versuch der Entwicklung bestimmter Begriffe über die chemische Constitution aus der blossen Elementarzusammensetzung und *zwei* physischen Eigenschaften im Ganzen und Einzelnen vieler Verbesserungen fähig bleiben wird, *welche* Sorgfalt auch auf denselben verwendet worden sein mag, sehe ich nur zu gut ein. Indem ich auf die freundliche Nachsicht des wissenschaftlichen Publikums in dieser Hinsicht mit voller Zuversicht rechne, bin ich andererseits auch eben so zuversichtlich, dass der Weg, den ich eingeschlagen habe, für die Physik und Chemie nicht ohne einigen Nutzen bleiben wird.

Die vollständige Durchführung des Beweises obiger Sätze fordert eine einlässliche Discussion aller einzel-

nen auf ihre Eigenschaften mit einiger Sicherheit untersuchten flüchtigen organischen Verbindungen. Es waren viele materielle Vorarbeiten nöthig, ehe diess nur unternommen werden konnte, ehe der Weg aufgefunden werden konnte, den ich in dieser Schrift deutlich zu machen mich bemühen werde. Diese Vorarbeiten habe ich seit einem Vierteljahre fertig, sie haben mich ein halbes Jahr beschäftigt.

Im vorliegenden ersten Theile entwickle ich jene Sätze nur für die Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde. Den Nachweis derselben für die Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen hoffe ich in wenigen Monaten in einem zweiten Theile dem wissenschaftlichen Publikum vorlegen zu können. Obwohl ich mit dieser Arbeit schon weit vorgerückt bin, so fordert doch die Discussion der einzelnen Substanzen, namentlich bei den Chlorverbindungen, in den meisten Fällen ein Nachlesen der Originalarbeiten über dieselben, wenn man sich ein Urtheil über die Zuverlässigkeit der einzelnen Angaben verschaffen, wenn man sich vor Fehlern hüten will. Dieser Aufgabe möchte ich vor der Publication meiner Resultate bei den genannten Verbindungen erst Genüge leisten.

Die Ansichten über die Constitution der flüchtigen organischen Verbindungen, welche ich hier entwickle, sind im Einzelnen nicht immer völlig neu. Wo es mir gegenwärtig ist, dass schon ein Anderer eine ähnliche Ansicht von der Constitution einer Substanz ausgesprochen hat, werde ich dies erwähnen. Ich habe jedoch nicht ängstlich alle früher ausgesprochenen Ansichten

aufgesucht und mit der meinigen verglichen, weil nicht jene Ansichten es waren, welche mich bei meiner Untersuchung geleitet haben, weil der Weg, den ich einschlug, von jenen Ansichten völlig unabhängig ist. Ich werde daher auch in Bezug auf die Darstellung der Constitution der einzelnen organischen Verbindungen Niemandem gegenüber auf Priorität Anspruch machen; ein Jeder nehme sich, was ihm gehört. Um so gewissenhafter muss ich jedoch einiger Arbeiten *Kopp's* erwähnen, welche der meinigen vorausgegangen sind. *Kopp* hat zuerst bei einigen Verbindungsreihen darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man die Siedpunkte einer Reihe von Paaren analoger Verbindungen gruppirt, die Differenzen in der Siedhitze jedes analogen Paars gleich gross zu sein scheinen. Diese wichtige Entdeckung *Kopp's* ist der Ausgangspunkt geworden für die Methode, die ich hier zu entwickeln versuche. Die Gruppen, bei welchen er eine constante Siedhitzedifferenz jedes Paars voraussetzt, sind zwar nicht völlig richtig; aber nichts desto weniger hat er zuerst die Wahrnehmung gemacht, welche mir den Weg zu einer nähern Erkenntniss der Molecularconstitution der flüchtigen organischen Verbindungen anzubahnen scheint.

Ich erwähne diess schon hier in der Vorrede um so lieber, als ich dadurch Gelegenheit erhalte, dem wissenschaftlichen Publikum zu sagen, wie sehr ich die Wendung einer Discussion mit Herrn Professor *Kopp*, welche sich an meine Schrift: „die Molecularvolume der chemischen Verbindungen, Mannheim 1843", geknüpft hat, bedaure. Ich hatte nicht verkannt, dass diese Schrift

zu einem wissenschaftlichen Streite Anlass geben müsse, aber ich hatte bei ihrer Abfassung nicht besorgt, dass sie zu Persönlichkeiten führen würde.

Die wissenschaftlichen Einwürfe, welche Herr Professor *Kopp* in seiner Gegenschrift: „Bemerkungen zur Volumtheorie, Braunschweig 1844", gegen dieselbe vorbringt, werde ich am gehörigen Orte berücksichtigen; ich werde, wo ich geirrt habe, diess bekennen, wo ich Recht zu haben glaube, meine Gründe verfechten. Auf das Gebiet der Persönlichkeiten aber werde ich mich nicht einlassen; auf die persönlichen Kränkungen, welche mir Herr Professor *Kopp* in seiner Schrift zugefügt hat, möchte ich nicht entgegnen. Ich möchte diese gänzlich unerwidert lassen. Ich denke, Herr Professor *Kopp* wird zu der Ueberzeugung kommen, dass er mir damit Unrecht gethan hat, und wird dann selbst das Nöthige thun, um eine Discussion zu beenden, welche in dieser Weise nie hätte entstehen sollen.

Mannheim im Mai 1844.

Der Verfasser.

Verbesserungen.

[illegible] in welcher es im ölbildenden Gas enthalten ist, statt: in welcher es für sich als ölbildendes Gas bekannt ist.

[illegible] $C_{20} H_{32} O_2$, statt: $C_{20} H_{40} O_2$.

[illegible] $C_2 H_4$, statt: $C_4 H_4$.

[illegible] p. 144, statt: 151.

[illegible] zusammengesetzten, statt: zusammengesetzen.

[illegible] vorauszusetzen, statt: vorzuaussetzen.

[illegible] buttersauren, statt: buttersauen.

[illegible] 13 v. u. lies: wo die Differenz am grössten ist, statt: wo sie am grössten sind.

[illegible] v. u. lies: $(C_4 H_4)_4$, statt: $(C_4 H_4)_3$

[illegible] 3 v. u. „ unbekannten, statt: unbenannten.

[illegible] 11 v. u. „ §. 62, statt: §. 63.

[illegible] 18 v. u. „ §. 63, statt: §. 64.

Einleitung.

§. 1.

Ich gebe zunächst eine historische Darstellung des Weges, den ich eingeschlagen habe, um zu den Resultaten zu kommen, deren ersten Theil ich hier dem wissenschaftlichen Publicum vorlege.

Eine Abhandlung von *Kopp* »über die Vorausbestimmung einiger physikalischen Eigenschaften bei mehreren Reihen organischer Verbindungen« (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 41), enthält die Wahrnehmungen, welche den Ausgangspunkt dieser ganzen Untersuchung bilden; ich muss daher zuerst den Inhalt derselben hier näher angeben.

Kopp stellt in dieser Abhandlung folgende Sätze auf; zu deren Verständniss ich nur voraus bemerken will, dass unter Atomvolum, specifischem Volum oder Molecularvolum der Quotient aus dem Atomgewicht dividirt durch das specifische Gewicht verstanden ist, und dass sich die Atomgewichte auf Sauerstoff = 100 beziehen.

I. Es ist allgemein das Atomvolum eines Säurehydrats um 534 kleiner, als das der entsprechenden Aethylverbindung.

II. Das Atomvolum eines Säurehydrats ist allgemein um 300 kleiner, als das der entsprechenden Methylverbindung.

III. Das Atomvolum jeder Aethylverbindung ist um 234 grösser, als das der entsprechenden Methylverbindung.

Kopp, nachdem er die Belege zu diesen Sätzen beigebracht hat, fährt sodann fort: »die drei Gesetze, welche ich hier mitgetheilt habe, umfassen schon viele Verbindungen aus der organischen Chemie, aber die Regelmässigkeit, welche sich hinsichtlich des specifischen Gewichts hier kund thut, ist nicht auf diese Körper beschränkt. Ueberall, wo es sich um analoge Verbindungen, wo es sich um Substitutionen handelt, gelten ähnliche Gesetze.«

»Auch der Siedepunkt analoger Verbindungen scheint ähnlichen Gesetzen unterworfen zu sein. Vergleichen wir die Beobachtungen über den Siedpunkt analoger Aethyl- und Methylverbindungen (vorläufig ohne Rücksicht auf den bei

den verschiedenen Beobachtungen verschiedenen Barometerstand.)“

	Siedepunkt.	Differenz.
Alkohol Holzgeist	78.°4 Gay-Lussac 60.°0 Kane	18.°4
Aethyljodid Methyljodid	64.°8 Mitscherlich 40° bis 50° Dumas	24.°8 bis 14.°8
Merkaptan Holzäthermerkaptan	36.°2 Liebig 21° Gregory	15.°2
Oxals. Aethyloxyd Oxals. Methyloxyd	184° Dumas u. Boullay 161° Dumas u. Peligot	23°
Essigs. Aethyloxyd Essigs. Methyloxyd	74° Liebig's Angabe 58° Dumas u. Peligot	16°
Benzoës. Aethyloxyd Benzoës. Methyloxyd	209° Dumas u. Boullay 198° Dumas u. Peligot	11°
Essigsäurehydrat Ameisensäurehydrat	120° Liebig's Angabe 98.°5 Liebig	21.°5

„Man sieht, dass die Differenzen innerhalb der Unsicherheit, welche aus den Versuchsfehlern und der Vernachlässigung des Barometerstands entspringt, darin übereinstimmen, *dass der Siedepunkt einer Aethylverbindung bei mittlerem Barometerstande um 18° C. höher liegt, als der der entsprechenden Methylverbindung.* Eben so constant ist die Differenz zwischen einem Säurehydrat und der entsprechenden Aethylverbindung.“

	Siedepunkt.	Differenz.
Essigs. Hydrat Essigs. Aethyloxyd	120° Liebig's Angabe 74° Liebig' Angabe	46°
Ameisens. Hydrat Ameisens. Aethyloxyd	98.5° Liebig 53.4° Liebig's Angabe	45.1°
Bernsteins. Hydrat Bernsteins. Aethyloxyd	235° d'Arcet 214° d'Arcet	21°
Benzoës. Hydrat Beuzoës. Aethyloxyd	239° Liebig's Angabe 209° Dumas u. Boullay	30°

„Die genauer untersuchten Verbindungen geben beinahe genau übereinstimmende Resultate; die weniger genau erforschten ergeben Differenzen, welche nicht mehr abweichen, als Versuchsfehlern und der Unsicherheit der Siedepunktsbestimmung in so hohen Temperaturen zuzuschreiben ist. *Der Siedepunkt eines Säurehydrats liegt um 45° C. höher, als der der entsprechenden Aethylverbindung.*"

„Aus den beiden vorhergehenden Gesetzen, dass der Siedepunkt einer Aethylverbindung um 18° C. höher liegt, als der der entsprechenden Methylverbindung, und dass der Siedepunkt eines Säurehydrats um 45° höher liegt, als der der entsprechenden Aethylverbindung, folgt auch, *dass der Siedepunkt eines Säurehydrats um 63° C. höher liegt, als der der entsprechenden Methylverbindung.*"

„Diess Gesetz bestätigt sich gleichermassen. Berechnet man nach ihm den Siedepunkt des benzoësauren Methyloxyds aus dem des Benzoësäurehydrats (welcher letztere zu 239° beobachtet wurde), so findet man ersteren zu 239° — 63° = 176°. *Dumas* und *Peligot* geben ihn zu 198° ungefähr an."

„Genauer als der Siedepunkt des Benzoësäurehydrats ist der des Essigsäurehydrats bekannt; er liegt bei 120°. Die Berechnung des Siedepunkts des essigsauren Methyloxyds giebt hieraus 120° — 63° = 57°, und *Dumas* und *Peligot* fanden dafür 58°."

Später hat *Kopp* in einer zweiten Abhandlung (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 41, p. 169 bis 189) versucht, ganz ähnliche Gesetze, wie die oben angeführten, auch auf die Fälle einer Substitution von Chlor für Wasserstoff auszudehnen.

§. 2.

Als ich im Sommer vorigen Jahres bei Ausarbeitung meiner Schrift: „die Molecularvolume der chemischen Verbindungen, Mannheim 1843", gelegentlich auch die Regelmässigkeit in der Siedhitze analoger Verbindungen, welche *Kopp*, wie eben angeführt, aufgestellt hatte, etwas näher prüfen wollte, traten mir sogleich so viele Widersprüche entgegen, dass ich an ihrer Wahrheit irre wurde. Aus *Kopp's* Zusammenstellung schien mir wohl hervorzugehen, dass die Siedhitze der Aethylverbindungen immer *höher* liegt, als diejenige der entsprechenden Methylverbindungen; aber dass sie immer

um *gleich viel Grade* höher liegt, vermochte ich aus den von *Kopp* aufgestellten Vergleichungen nicht zu ersehen.

Dasselbe schien mir aus der Ansicht der Differenzen zwischen den Siedepunkten der Säurehydrate und der entsprechenden Aethylverbindungen hervorzugehen. In den Fällen der Substitution von Chlor für Wasserstoff traf das Gesetz vollends gar nicht ein.

Aus dem Vergleich einiger anderer analoger Verbindungen schienen mir directe Widersprüche gegen das von *Kopp* aufgestellte Gesetz hervorzugehen. Ich glaubte, wenn das Gesetz wahr wäre, so müsste sich die Siedhitze des Holzäthers von derjenigen des Aethers eben so unterscheiden, wie die Siedhitze des Holzgeistes von derjenigen des Alkohols. Die Siedhitze des Holzgeistes liegt 18° niedriger, als die Siedhitze des Alkohols. Der Aether siedet bei 36°; der Holzäther unter 0°. Nach dem aufgestellten Gesetz schien es, müsste er bei + 18° sieden.

Ich meinte, wenn das Gesetz für den Fall von Substitutionen statt habe, so wie es *Kopp* für die Substitutionen von Chlor für Wasserstoff dargestellt hat, so müsse die Siedhitze des Mercaptans von derjenigen des Alkohols sich um die doppelte Anzahl Grade unterscheiden, wie die Siedhitze des Aethylsulfids von derjenigen des Aethers. Der Aether hat die Siedhitze 36°, das Aethylsulfid die Siedhitze 73°; die Aenderung durch Substitution eines Atom's Schwefel für ein Atom Sauerstoff ist + 37°. Die Siedhitze des Alkohols ist 78°, die Siedhitze des Mercaptans hingegen 36°, die Aenderung durch Substitution von zwei Atomen Schwefel für zwei Atome Sauerstoff ist — 42°; nach dem Gesetz schien es, müsste sie $+ 2 \times 37^\circ = + 74^\circ$ sein.

Solche Widersprüche verleiteten mich damals, die Sache selbst für irrig und werthlos zu halten. Dass ich dies aussprach, war unvorsichtig; denn eine gründlichere Prüfung hat mich bald nachher überzeugt, dass diese Widersprüche sich lösen können, wenn man auf eine gleiche Condensation in Gasform die gehörige Rücksicht nimmt; eine Rücksicht, welche auch *Kopp* in der Darstellung, die ich eben reproducirt habe, nicht genommen hat; denn das oxalsaure Methyloxyd und das oxalsaure Aethyloxyd haben in Gasform die *doppelte* Condensation, wie die übrigen einander entsprechenden

Methyl- und Aethylverbindungen, welche *Kopp* in eine Reihe gestellt hat; eben so haben das Bernsteinsäurehydrat und das bernsteinsaure Aethyloxyd in Gasform die doppelte Condensation von derjenigen des Essigsäurehydrats und Ameisensäurehydrats und ihrer entsprechenden Aethylverbindungen, mit welchen sie in eine Categorie gestellt sind. Die Nothwendigkeit dieser Rücksicht auf gleiche Condensation in Gasform hat seitdem auch *Kopp* erkannt und sich darüber auf Seite 134, und 135 seiner „Bemerkungen zur Volumtheorie, Braunschweig 1844" entschieden ausgesprochen. Es ist diess also nicht mehr eine Verbesserung an der Sache selbst, welche von mir herrührt; ich musste es jedoch erwähnen, um meinen Irrthum einzugestehen und zugleich meine Unvorsichtigkeit zu entschuldigen. Dass mein Zweifel an der Richtigkeit der von *Kopp* aufgestellten Gruppen übrigens gegründet war, wird sich weiter unten zeigen.

Es ist nun ungefähr ein halbes Jahr, seitdem ich diesen Irrthum bemerkte, und ich suchte sogleich nach, ob nicht vielleicht in anderen Fällen eine Regelmässigkeit in der Siedhitze analoger Verbindungen sich noch deutlicher herausstelle. Ich bemerkte bald mehrere solche. Ich verglich z. B. auch noch die dritte Reihe zusammengesetzter Aetherarten, die man kennt: die Amylverbindungen mit den entsprechenden Aethyl- und Methylverbindungen. Eine Regelmässigkeit in der Siedhitze war unverkennbar.

Von diesem Augenblick an machte ich mich an die Arbeit, mit welcher ich seitdem unausgesetzt beschäftigt war, denn es schien mir zu hoffen, dass hier ein Feld reicher Erndte ausgebreitet sei.

§. 3.

Die nächste Aufgabe, die ich mir setzte, war die Sammlung und Vergleichung isomerer und polymerer Körper, um den Einfluss der Condensation auf die Siedhitze würdigen zu lernen. Ich fand nachfolgende Gruppen polymerer Verbindungen, deren Gewichtsäquivalente ich mit Ausnahme der vorletzten Gruppe alle auf vier Volumäquivalente im Gaszustand beziehe.

Erste Gruppe.

			Siedhitze.
$C_4 H_8$	4 Vol.	Elayl oder Methylen	Gas.
$C_8 H_{16}$	4 Vol.	Quadricarburet od. Ditetryl	— 17.°8 Faraday.

			Siedhitze.
$C_8 H_{16}$	4 Vol.	Kohlenwasserstoff A.	25° — 30° Couërbe.
$C_{12} H_{24}$	4 Vol.	Oleën	55° Frémy.
$C_{16} H_{32}$	4 Vol.	Elaën	110° Frémy.
$C_{20} H_{40}$	4 Vol.	Amilen	160° Cahours.
$C_{32} H_{64}$	4 Vol.	Ceten	275° Dumas u. Peligot.

Zweite Gruppe.

$C_{12} H_{12}$	4 Vol.	Benzin	86° Mitscherlich.
$C_{12} H_{12}$	4 Vol.	Bicarburet	85.°5 Faraday.
$C_{16} H_{16}$	4 Vol.	Cinnamin	140° Gerhardt u. Cahours.
$C_{16} H_{16}$	4 Vol.	Kohlenwasserstoff E.	135° — 140° Couërbe.
$C_{32} H_{32}$	4 Vol.	Retinol	238° Walter.

Dritte Gruppe.

$C_{12} H_{16}$	4 Vol.	Kohlenwasserstoff C.	80° bis 85° Couërbe.
$C_{12} H_{16}$	4 Vol.	Mesitylen	135.°5 Cahours.
$C_{18} H_{24}$	4 Vol.	Cumin	144° Gerhardt u. Cahours.
$C_{18} H_{24}$	4 Vol.	Retinyl	150° Pelletier und Walter.

Vierte Gruppe.

$C_{20} H_{16}$	4 Vol.	Naphthalin	212° Dumas.
$C_{30} H_{24}$	4 Vol.	Paranaphthalin	300° Dumas.

Fünfte Gruppe.

$C_{10} H_{16}$	4 Vol.	Kohlenwasserstoff B.	50° Couërbe.
$C_{20} H_{32}$	4 Vol.	Tereben	135° Déville.
$C_{20} H_{32}$	4 Vol.	Terpenthinöl	156° Dumas. 150° bis 165° Blanchet und Sell.
$C_{20} H_{32}$	4 Vol.	Wachholderöl	155° bis 163° Soubeiran und Capitaine.
$C_{20} H_{32}$	4 Vol.	Citronenöl	165° Soubeiran u. Capitaine 167° Saussure.

			Siedhitze.
$C_{20}H_{32}$	4 Vol.	Citren	165° Soubeiran u. Capitaine
$C_{20}H_{32}$	4 Vol.	Pfefferöl	167.°5 Soubeiran u. Capit.
$C_{20}H_{32}$	4 Vol.	Citrilen, Citronyl	168° bis 175° Soubeiran und Capitaine.
$C_{20}H_{32}$	4 Vol.	Caoutchin	171.°5 Himly.
$C_{20}H_{32}$	4 Vol.	Carven	173° Erdmann u. Marchand.
$C_{40}H_{64}$	4 Vol.	Petrolen	280° Boussingault.
$C_{40}H_{64}$	4 Vol.	Weinöl B.	285° Regnault.
$C_{40}H_{64}$	4 Vol.	Colophen	310° bis 315° Déville.

Sechste Gruppe.

$C_4H_8O_2$	4 Vol.	Aldehyd	21.°8 Liebig.
$C_8H_{16}O_4$	4 Vol.	Mesiten	63° Weidm. u. Schweizer.
$C_8H_{16}O_4$	4 Vol.	Essigäther	74° Dumas.
$C_{12}H_{24}O_6$	4 Vol.	Elaldehyd	94° Fehling.

Siebente Gruppe.

$C_8H_{20}O_6$	6 Vol.	Formal	38° Kane.
$C_8H_{20}O_6$	6 Vol.	Formomethylal	42° Dumas.
$C_{24}H_{60}O_{18}$	6 Vol	Xanthil	130° Couërbe.

Achte Gruppe.

$C_4H_{12}O_2$	4 Vol.	Methyloxyd, Holzäther	Gas, Dumas.
$C_4H_{12}O_2$	4 Vol.	Alkohol	78.°4 Gay-Lussac.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass zwar die Siedhitze isomerer Körper von ganz gleicher Condensation oft *sehr* verschieden ist, dass jedoch gleichwohl ohne alle Ausnahme die Siedhitze polymerer Körper um so höher liegt, je grösser ihre Condensation ist. Es schien mir hieraus hervorzugehen, dass die Condensation einen Einfluss auf die Siedhitze ausübt, und dass eine Regelmässigkeit in der Erhöhung oder Erniedrigung des Siedpunkts durch Combination einer Substanz *a* mit mehreren andern Substanzen *b*, *c*, *d* und

so fort, wenn sie existire, nur dann nachgewiesen werden könne, wenn man auf gleiche Condensation in Gasform Rücksicht nimmt.

§. 4.

Die nächste Frage war, woran man gleiche Condensation in Gasform zu erkennen habe? Es ist bekannt, dass die Gewichtsäquivalente fast aller Körper organischen Ursprungs, so wie sie bisher angenommen sind, in Gasform *zwei* oder *vier* Volumäquivalente ausmachen. Es konnte also die Beantwortung der Frage hierauf beschränkt werden.

Vergleichbar können die Condensationen sein:

1) Wenn sich ein Körper *a* mit mehreren Körpern *b*, *c*, *d* und sofort verbindet und sowohl die Körper *b*, *c*, *d* untereinander, als auch die entstehenden Verbindungen gleiches Volum haben. Es werden daher die Körper *b*, *c*, *d*... entweder zwei Volume ausmachen müssen, und ihre Verbindungen mit *a* sämmtlich zwei oder sämmtlich vier Volume; oder es werden die Körper *b*, *c*, *d* . . . vier Volume ausmachen müssen, und ihre Verbindungen mit *a* sämmtlich zwei oder sämmtlich vier Volume, wenn die Verbindungen in Hinsicht der Condensationen möglicherweise vergleichbar sein sollen.

2) Es verbindet sich ein Körper *b* mit einem, zwei oder mehreren Aequivalenten eines Körpers *a*. Macht *b* zwei oder vier Volume aus, und die Verbindung ebenfalls respective zwei oder vier Volume, so kann *a b* als ein neuer Körper betrachtet werden, bei welchem, wenn er mit *a* sich abermals zu zwei oder respective vier Volum verbindet, dieselbe Condensation eintritt, wie vorhin bei der Verbindung des Körpers *b* mit *a*.

Verbindet sich die Verbindung des Körpers *b a* mit *a* abermals mit *a* zu zwei oder respective vier Volum, so ist hier die Condensation abermals dieselbe, wie bei der Verbindung des Körpers *b* mit *a* und so fort.

3) Würde aber der Körper *b* von zwei Volum sich mit *a* zu vier Volum verbinden, und der Körper *b a* vom Volum 4 verbände sich abermals mit *a*, so wäre, welches auch das Volum der letzteren Verbindung wäre, die Condensation überhaupt nicht vergleichbar. Verbände sich jedoch der Körper

$b\,a$ mit $2\,a$, so könnte die Condensation mit der ersteren vergleichbar sein, wenn die neue Verbindung das Volum 8 hätte; ebenso wenn sich b in Verbindung mit $3\,a$ und vom Volum 8 mit $4\,a$ zu einem Körper vom Volum 16 verbände, u. s. f.

4) Würde der Körper b von 4 Volum sich mit a zu 2 Volum verbinden, so könnte in Hinsicht auf die Condensation damit noch vergleichbar sein die Verbindung des Körpers $2\,a\,b$ vom Volum 4 mit a zu 2 Volum u. s. f.

Die Fälle 3 und 4 scheinen gar nicht vorzukommen; im Fall 2 muss die Verbindung dasselbe Volum haben, wie der Körper vor der Verbindung; diess scheint, wie sich zeigen wird, die Regel zu sein; im Fall 1 kann die Verbindung das gleiche oder auch doppelte oder halbe Volum haben, als der Körper vor der Verbindung.

Diese Fälle scheinen mir diejenigen zu sein, bei welchen die Condensationen vergleichbar sein können, so oft ein Körper a mit mehreren andern Körpern b, c, d . . in Verbindung tritt.

In den Fällen der Substitution eines Körpers b für a kann allgemein die Condensation nur dann übereinstimmend sein, wenn die Volume der Körper vor und nach der Substitution gleich gross sind, falls die Substitution für Ein *und mehrere* Aequivalente eines Körpers b für a betrachtet wird; oder sie kann es auch sein, wenn durch die Substitution das Volum der Verbindungen sich auf die nämliche Weise ändert, indem aus zwei Volum jedesmal vier werden, oder umgekehrt, falls die Substitution nur immer für gleich *viel* Aequivalente genommen wird.

§. 5.

Indem ich, auf solche Weise auf die Condensationen Rücksicht nehmend, die Uebereinstimmungen in der Siedhitze aufzusuchen unternahm, welche unter den bisher untersuchten Substanzen stattfinden, bemerkte ich bald, dass es nicht genüge, sich von den bisher in der Chemie schon versuchten oder erkannten *Analogieen* leiten zu lassen. Ich machte z. B. den Versuch, alle Fälle zu sammeln, in welchen die Elemente von einem oder mehreren Aequivalenten Methylen $= C_2\,H_4$ in Verbindungen eingehen, ohne dass sich das Volum der Verbindung ändert, alle Aequivalente so angenommen, dass sie in Gasform vier Volum

ausmachen. Ich sah, dass sich eine ganz unverkennbare und sehr merkwürdige Regelmässigkeit in der Siedhitze herausstellt für Fälle, an welche nach unsern bisherigen Kenntnissen in der Chemie kein Mensch hätte denken können; dass sie sich für Fälle herausstellte, in welchen sie eben so unerwartet als unzweifelhaft war, welche zu untersuchen die bisherigen Ansichten von der Constitution der Körper keinerlei Anlass geben konnten Es schien mir, dass gerade die am wenigsten erwarteten Analogieen, die sich durch die Siedhitze würden finden lassen, auch am meisten *Aufschluss* zu geben geeignet wären; dass gerade diese am wesentlichsten unsere bisherigen Ansichten berichtigen oder ergänzen würden.

Ich entschloss mich daher zu einer sehr mühsamen und wenig einladenden, in ihren Resultaten aber unerwartet fruchtbaren Arbeit. Ich entschloss mich, die bisher auf ihre Siedhitze untersuchten Substanzen zunächst mit einiger Vollständigkeit zu sammeln, wobei ich durch die Tafel über die Dichtigkeit der Gase und Dämpfe, welche Herr Professor *Poggendorff* im Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, unter dem Artikel Dampf mit Angabe ihrer Siedhitze und ihres specifischen Gewichts gegeben hatte, wesentlich unterstützt wurde, und sodann rein combinatorisch alle Fälle zusammen zu stellen, in welchen auf gleiche Weise sich die Elementarzusammensetzung einer Substanz durch Eintritt eines oder mehrerer Äquivalente eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers aus der Elementarzusammensetzung einer andern Substanz ableiten lässt; ebenso die Fälle, in welchen die Elementarzusammensetzung von Substanzen durch Substitution auf analoge Weise aus derjenigen anderer Substanzen sich ableiten lässt, dabei nach §. 4 jedoch nur auf solche Fälle Rücksicht nehmend, welche in Hinsicht der Condensationen vergleichbar sein konnten. Bei allen zusammengehörigen und in eine Reihe gestellten Fällen wurde die Siedhitzedifferenz zwischen jeder Substanz und der aus ihr abgeleiteten angemerkt, und diese Differenz stets auf Ein Aequivalent des eintretenden oder substituirten Körpers durch Division zurückgeführt. Stellte sich nun bei mehreren Paaren eine gleiche oder sehr nahe gleiche Differenz heraus, so wurden diese Paare in eine Tafel zusammengestellt, und diese Tafeln für eine spätere nähere Prüfung gesammelt. Wie gross und mühsam diese Arbeit war, habe ich erst im Verlaufe

derselben erfahren. Da ich manche Gruppirung nicht vollendete, wenn sie mir bei den einfacher zusammengesetzten Substanzen ohne Resultat schien, so will ich nicht sagen, dass ich die Geduld hatte, diese Arbeit mit combinatorischer *Vollständigkeit* durchzuführen. Es können mir daher immerhin noch einige Regelmässigkeiten entgangen sein; es sind mir vielleicht auch einige brauchbare Beobachtungen nicht bekannt geworden; ich glaube aber doch, dass mir nur die wenigsten Regelmässigkeiten unbemerkt geblieben sein dürften. Diejenigen, die ich fand, lassen sich, je nachdem der einen oder anderen weniger oder mehr Werth beigelegt werden mag, auf 24 bis 30 zurückführen.

§. 6.

Es sind mir auf diese Weise Körpergruppen entstanden, welche mir sehr merkwürdige Schlüsse auf die Molecularconstitution der Verbindungen zu gestatten scheinen; welche die Conception sehr bestimmter Begriffe zu erlauben scheinen über die Art, wie die organischen Verbindungen aus ihren nächsten und entfernteren Componenten constituirt sind. Die Entwickelung dieser Begriffe macht den wesentlichsten Inhalt des Folgenden aus.

Bei jeder Siedhitze-Gruppe habe ich, wo es angieng, einige Bemerkungen über die Molecularvolume der *flüssigen* Substanzen eingeschaltet, welche mich zu höchst merkwürdigen Resultaten geführt haben, und für die organischen Verbindungen eine vollkommene Bestätigung meines Satzes enthalten: dass die Molecularvolume der Flüssigkeiten bei correspondirenden Abständen von ihrer Siedhitze in einfachen Verhältnissen, im Verhältniss ganzer Zahlen stehen; eines Satzes, den ich zuerst 1841 in *Poggendorffs* Annalen Band 52 Pag 288 aufgestellt, und in meiner Schrift: „die Molecularvolume der chemischen Verbindungen“ Mannheim 1843 näher zu begründen gesucht habe.

Diese Betrachtungen über die Volume, welche eine selbstständige Untersuchung bilden könnten, gebe ich gerade so, wie sie mir bei Untersuchung der Constitution der organischen Flüssigkeiten, sofern sich diese aus ihrer Siedhitze ermitteln lässt, enstanden sind; in derselben Ordnung und Folge, da ich glaube, dass die offenste Darlegung des Weg's, den man

selbst eingeschlagen hat, zugleich auch die beste Führerinn für den Leser ist.

Methylenverbindungen.

§. 7.

Die Verbindung von zwei Atomen Kohlenstoff mit vier Atomen Wasserstoff, welche in Gasform zu vier Volum condensirt ist, hat man Methylen genannt. Das Aequivalent desselben scheint in Gasform vier Volum auszumachen; es ist C_2H_4. Die Elementarzusammensetzung vieler organischen Verbindungen lässt sich aus derjenigen anderer organischer Verbindungen durch den Eintritt von einem oder mehreren Aequivalenten Methylen ableiten; in sehr vielen Fällen unterscheidet sich die Siedhitze für jedes Aequivalent Methylen, um welches die Elementarzusammensetzung zweier Substanzen verschieden ist, um gleich viel Grade. Ja es scheint in der organischen Natur mehrere *Reihen* von Verbindungen zu geben, in welchen sich jedes folgende Glied von dem vorhergehenden um ein Aequivalent Methylen und um gleich viel Grade in der Siedhitze unterscheidet. Ich stelle hier diejenigen Fälle zusammen, bei welchen diese Relation auf eine unzweifelhafte Weise zu erkennen ist.

1.

			Siedhitze.	Differenz
$C_2H_4O_4$	4 Vol.	Ameisensäurehydrat	100° Bineau	
				20°
$C_4H_8O_4$	3 Vol.?	Essigsäurehydrat	120° Dumas	
				$\frac{55}{3}=18.^{\circ}3$
$C_{10}H_{20}O_4$	4 Vol.	Valeriansäurehydrat	175° Dumas u. Stass	

2.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_2H_8O_2$	4 Vol.	Holzgeist	60° Kane	
				18°
$C_4H_{12}O_2$	4 Vol.	Alkohol	78° Gay-Lussac	
				$\frac{54}{3}=18°$
$C_{10}H_{24}O_2$	4 Vol.	Amyloxydhydrat	132° Dumas	

3.

		Siedhitze.	Differenz.
$C_8 H_{12} O_4$ | 4 Vol.	Ameisenäther	53° Liebig	21°
$C_8 H_{16} O_4$ | 4 Vol.	Essigäther	74° Dumas	$\frac{60}{3} = 20°$
$C_{14} H_{28} O_4$ | 4 Vol.	Valerianäther	134° Otto	

Im Mittel ist die Siedhitzedifferenz für jedes Aequivalent Methylen bei diesen Kohlenwasserstoffoxyden 19.°2. Auf diese Regelmässigkeit, in Betreff von Ameisensäurehydrat und Essigsäurehydrat, von Holzgeist und Alkohol, die er entsprechende Methyl- und Aethylverbindungen nennt, hat *Kopp* zuerst aufmerksam gemacht (man vergl. §. 1.)

Auf die *Reihe* Nr 2 hat zuerst Hr. Dr. *Schiel* die Aufmerksamkeit der Chemiker hingelenkt; (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 43, p. 107). Die Reihe Nr. 1 hat später *Dumas* aufgestellt, ohne jedoch auf eine Regelmässigkeit in der Siedhitze hinzuweisen.

Die gleiche Regelmässigkeit zeigt sich bei mehreren Kohlenwasserstoffen.

4.

		Siedhitze.	Differenz.
$C_{20} H_{40}$ | 4 Vol.	Amilen	160° Cahours	$\frac{115°}{6} = 19.°2$
$C_{32} H_{64}$ | 4 Vol.	Ceten	275° Dumas u. Peligot.	

5.

$C_{12} H_{12}$ | 4 Vol.	Benzin	86° Mitscherlich	$\frac{58°}{3} = 19.°3$
$C_{18} H_{24}$ | 4 Vol.	Cumin	144° Gerhardt u. Cahours	

6.

$C_{12} H_{20}$ | 4 Vol.	Naphtha	86° Saussure	$\frac{77°}{4} = 19.°2$
$C_{20} H_{36}$ | 4 Vol.	Menthen	163° Walter	

Diese Fälle könnten vermehrt werden; es könnte z. B. bemerkt werden, dass sich zwei von den bereits bekannten Kohlenwasserstoffen in die Gruppe Nr. 5 zu einer fortlaufenden Reihe einzufügen scheinen; sie wäre Benzin $= C_{12} H_{12}$, siedet bei 86° *Mitscherlich;* Benzoën $= C_{14} H_{16}$, siedet bei 108° *Walter*; Dracyle $= C_{16} H_{20}$, siedet bei 125° bis 127° *Glenard* und *Boudault*; Cumin $= C_{18} H_{24}$ siedet bei 144° *Gerhardt* und *Cahours*.

Zu vorliegendem Zwecke genügt es, die am sichersten ermittelten Fälle hervorzuheben; die Aufzählung aller Fälle, welche *wahrscheinlich* hierher gehören, würde mich zur Einschiebung von Betrachtungen nöthigen, welche mich zu weit von dem zunächst liegenden Ziele entfernen würden.

Es giebt sehr viele Fälle, in welchen sich die Elementarzusammensetzung einer Substanz von derjenigen einer anderen um die *Elemente* von einem oder mehreren Aequivalenten Methylen unterscheidet, ohne dass im geringsten die gleiche Siedhitzedifferenz hervorträte; die Siedhitze der einen kann um sehr viel höher, aber auch um sehr viel niedriger liegen, als die Siedhitze der anderen. Aus solchen Fällen ist, wie mir scheint, nichts weiter zu lernen, als dass die Vergleichung unpassend, mit der Constitution jener Substanzen nicht übereinstimmend ist.

Obige merkwürdige *Regelmässigkeiten* weisen aber offenbar auf eine Aehnlichkeit in der Molecularconstitution der betreffenden Substanzen hin. Es scheint mir im Angesicht solcher Regelmässigkeiten, die noch dazu bei Substanzen sich zeigen, deren Analogie schon längst durch die Chemie ausser allen Zweifel gesetzt ist, nicht gewagt, das *Methylen* als *constituirenden Bestandtheil* der organischen Verbindungen zu betrachten. Jene Regelmässigkeiten würden uns dann die Fälle kennen lehren, in welchen eine Substanz als die Verbindung einer anderen mit Methylen zu betrachten ist; und sie würden uns zugleich lehren, dass für jedes Aequivalent Methylen, welches mit einer Substanz sich verbindet, die Siedhitze um 19° erhöht wird Es ist nicht entschieden, ob das Methylen in derjenigen Molecularconstitution, in welcher es *für sich* als ölbildendes Gas bekannt ist, in den Verbindungen sich befindet; es kann diess bezweifelt werden; aber es scheint mir kein Grund vorhanden, zu bezweifeln, dass das Methylen in allen Fällen, in welchen es die Siedhitze einer Substanz um 19° erhöht, in der *gleichen* Molecularconstitution mit ihr verbunden ist. Ich nehme an, dass die Molecüle des Methylen's in organischen Verbindungen stets die *gleiche* Anordnung haben, wenn die physischen Eigenschaften jener Verbindungen durch dasselbe auf entsprechende und übereinstimmende Art modificirt werden, wie hier die Siedhitze. Es soll diess zunächst keine Hypoythese sein, sondern

uns nur einen *Ausdruck* an die Hand geben, durch welchen an obige Gesetzmässigkeit erinnert wird.

In diesem Sinne können wir daher sagen, dass das Essigsäurehydrat eine Verbindung von einem Aequivalent Methylen mit Ameisensäurehydrat ist; dass der Alkohol Methylen-Holzgeist, das Amyloxydhydrat oder Kartoffelfuselöl aber Tetramethylen-Holzgeist ist und so fort.

§. 8.

Dieselbe Regelmässigkeit, welche sich hier in der Siedhitze zeigt, lässt sich auch in dem Molecularvolum der betreffenden Flüssigkeiten nicht verkennen. Der bequemeren Rechnung und leichteren Uebersicht wegen beziehe ich die Molecularvolume hier auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1; ich nehme für das Atomgewicht des Kohlenstoff's 6, für das des Sauerstoff's 8. Das Molecularvolum ist sodann der Quotient aus dem Aequivalentgewicht durch das specifische Gewicht. Nimmt man als Einheit der Gewichte Gramme an, so sind die Volume der Aequivalente in Cubiccentimetern ausgedrückt.

Für die in obiger Tafel enthaltenen Fälle, für welche sich das Volum prüfen lässt, erhält man nun:

1.

		Spec Gew.	Aeq.	M.Vol.	Differ.
$C_2H_4O_4$	Ameisensäurehydrat	1.2353 Bineau	46	37.2	19.2
$C_4H_8O_4$	Essigsäurehydrat	1.063 bei 17° Dumas	60	56.4	$\frac{52.5}{3}=17.5$
$C_{10}H_{20}O_4$	Valeriansäurehydrat	0.937 bei 10° Dumas u. Stass	102	108.9	

2.

		Sp. Gew.	Aeq.	M. Vol.	Differ.
$C_2H_8O_2$	Holzgeist	0.798 bei 20° Dumas	32	40.1	18.0
$C_4H_{12}O_2$	Alkohol	0.79235 b. 17.9° Gay-Lussac	46	58.1	$\frac{49.4}{3}=16.5$
$C_{10}H_{24}O_2$	Kartoffelfuselöl	0.8184 bei 15° Dumas	88	107.5	

3.

		Spec.Gew.	Aeq.	M.Vol.	Differ.
$C_6 H_{12} O_4$	Ameisenäther	0.912 bei Liebig	74	81.1	20.5
$C_8 H_{16} O_4$	Essigäther	0.866 bei 7° Dumas	88	101.6	$\frac{43.8}{3}=14.6$
$C_{14} H_{28} O_4$	Valerianäther	0.894 bei 13° Otto	130	145.4	

4.

$C_{12} H_{20}$	Naphtha	0.758 bei 19° Saussure	82	108.1	$\frac{54.0}{4}=13.5$
$C_{20} H_{36}$	Menthen	0.851 bei 21° Walter	138	162.1	

Die Differenzen, welche sich für jedes Aequivalent Methylen im Molecularvolum ergeben, sind nicht gleich, sie schwanken zwischen 14 und 20; sie scheinen sich aber doch einem gleichen Werthe zu nähern. Sie könnten nur völlig gleich sein, wenn die Volume der Flüssigkeiten für Temperaturen, welche gleichweit von ihrer Siedhitze abstehen, für gleiche Spannkraft ihrer Dämpfe, gemessen wären. Je grösser die Differenz in der Siedhitze zweier Flüssigkeiten, desto kleiner muss die wie oben berechnete Differenz der Molecularvolume sein, wenn man annimmt, dass diese Differenzen für *entsprechende* Temperaturen gleich sein würden, denn die specifischen Gewichte sind alle bei nicht weit auseinander stehenden Temperaturen gemessen worden; das grössere Volum, welches einer Substanz von höherer Siedhitze entspricht, würde noch grösser sein, wenn es für eine von der Siedhitze nicht weiter abstehende Temperatur gemessen wäre, als das kleinere. Die grösste Siedhitzedifferenz, welche zwischen einem Paar in obiger Tafel vorkommt (man vergl. den §. 7), nämlich eine Differenz von 77° findet statt zwischen Naphtha und Menthen; die Volumdifferenz ist in der That für dieses Paar am kleinsten, sie ist 13.5. Eine Differenz von 57° findet statt in der Siedhitze zwischen Essigsäurehydrat und Valeriansäurehydrat, Alkohol und Amyloxydhydrat, Essigäther und Valerianäther; die Volumdifferenzen für diese drei Paare sind in der That etwas grösser, als für das vorige;

sie betragen 17.5, 16.5 und 14.6. Endlich findet eine Siedhitzedifferenz von 19° statt zwischen Ameisensäurehydrat und Essigsäurehydrat, Holzgeist und Alkohol, Ameisenäther und Essigäther; die Volumdifferenzen für diese drei Paare sind in der That am grössten, sie betragen 19.2, 18.0 und 20.5. Die Annahme, dass die Volumdifferenzen für entsprechende Temperaturen *gleich* sein würden, wird also hierdurch vollkommen bestätigt. Sie würden für entsprechende Temperaturen noch etwas grösser ausfallen müssen, als der Mittelwerth der grösseren Differenzen in obiger Tafel.

Die Vergrösserung des Volums einer Substanz durch Eintritt eines Aequivalents Methylen in der Art, dass die Siedhitze dadurch um 19° erhöht wird, würde daher für entsprechende Temperaturen der Flüssigkeiten, bei einem Abstand von 40° bis 50° von der Siedhitze etwa 20 betragen.

Im Jahre 1840 (*Poggendorff's* Annalen Bd. 50) gelang es mir zuerst an *unorganischen* Verbindungen, namentlich an vielen Oxyden, Schwefelmetallen und Salzen, nachzuweisen, dass durch Subtraction der Molecularvolume der correspondirenden Bestandtheile von den Molecularvolumen der Verbindungen für jedes Aequivalent des gemeinsamen Bestandtheils (bei analogen Verbindungen) der gleiche Rest bleibt. Ferner bemerkte ich (*Poggendorff's* Annalen 1841, Bd. 52) dass für Flüssigkeiten die Molecularvolume bei solchen ungleichen Temperaturen einfache Verhältnisse zeigen, bei welchen ihre Dämpfe gleiche Elasticität haben.

Die Regelmässigkeit im Volum, die wir an obigen Gruppen kennen gelernt haben, ist in der That nichts Anderes, als eine Bestätigung obiger Principien bei einer Gruppe organischer Verbindungen. Der Nachweis einer solchen Regelmässigkeit bei mehreren Gruppen organischer Flüssigkeiten in der Hauptsache ganz in der Art, wie ich ihn hier gegeben habe, ist jedoch später zuerst von *Kopp* versucht worden, und ich verweise desshalb auf die im §. 1 erwähnten, hier zu berücksichtigenden Abhandlungen desselben. *Kopp* hat dort auf eine solche Regelmässigkeit im Volum entsprechender Methyl- und Äthylverbindungen aufmerksam gemacht, zu welchen er auch Ameisensäurehydrat und Essigsäurehydrat, Holzgeist und Alkohol rechnet.

Kohlenoxydverbindungen.

§. 9.

Eine ähnliche Regelmässigkeit, wie wir sie §. 7 in der Siedhitze der Methylenverbindungen beobachtet haben, zeigt sich auch bei einer Reihe solcher Verbindungen, deren Elementarzusammensetzung durch den Eintritt der Elemente von einem oder mehreren Aequivalenten Kohlenoxyd = $C_2\,O_2$ aus einer anderen Substanz abgeleitet werden kann. Die Fälle, welche ich in dieser Beziehung aufgefunden habe, sind die nachfolgenden:

1.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_2\,H_8\,O_2$	4 Vol.	Holzgeist	60° Kane	60°
$C_4\,H_8\,O_4$	3 Vol.?	Essigsäurehydrat	120° Dumas	

2.

$C_{10}\,H_{20}\,O_6$	4 Vol.	Kohlensäureäther	125° bis 126° Ettling	57° bis 59°
$C_{12}\,H_{20}\,O_8$	4 Vol.	Oxaläther	183° bis 184° Dumas	

3.

$C_{18}\,H_{24}$	4 Vol.	Cumin	144° Gerhardt u. Cahours	$\frac{116°}{2} = 58°$
$C_{22}\,H_{24}\,O_4$	?	Zimmtsaures Aethyloxyd	260° Erdmann u. Marchand	

4.

$C_{10}\,H_{16}$	4 Vol.	Kohlenwasserstoff B.	50° Cuërbe	$\frac{174°}{3} = 58°$.
$C_{16}\,H_{16}\,O_6$	?	Salicylsaures Methyloxyd	224° Cahours.	

5.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_{12}H_{16}$	4 Vol.	Kohlenwasserstoff C.	85° Couërbe.	$\frac{113.5}{2} = 56.°8.$
$C_{16}H_{16}O_4$	4 Vol.	Benzoësaures Methyloxyd	198.°5 Dumas.	

Diese Tafel bietet eine Regelmässigkeit dar, welche zu den schönsten gehört, die bis jetzt aufgefunden werden konnten. Für jedes Aequivalent Kohlenoxyd $= C_2O_2$, um welches die Zusammensetzung eines Paares sich unterscheidet, ist die Siedhitze um 58° bis 60° erhöht. Diese Regelmässigkeit deutet offenbar auf eine Aehnlichkeit in der Molecularconstitution der betreffenden Substanzen hin. Die organische Chemie ist die Chemie der Verbindungen zusammengesetzter Radicale; sollte es gewagt erscheinen, das *Kohlenoxyd* als ein solches zusammengesetztes Radical zu betrachten, welches einen *constituirenden Bestandtheil* organischer Verbindungen ausmacht? Ich glaube nicht. Wenn ich daher sage, das Kohlenoxyd ist in gleichem Molecularzustand in einer Verbindung enthalten, so oft dadurch die Siedhitze derselben um 58° bis 60° erhöht wird, so will ich damit zunächst keinerlei Hypothese aufstellen, sondern ich will auch hier wie bei den Methylenverbindungen, durch diesen Ausdruck nur an obige durch die Erfahrung gegebene Regelmässigkeit erinnern. In diesem Sinne betrachte ich daher den Oxaläther als Kohlenoxyd-Kohlensäureäther, das Ameisensäurehydrat als Kohlenoxydholzgeist. Ich nehme an, dass die Elemente des Kohlenoxyds in diesen Verbindungen die gleiche Anordnung haben, weil die physischen Eigenschaften derselben mit dieser Annahme vollkommen übereinstimmen. Wir wissen aber daraus nicht, ob das Kohlenoxyd in diesen Verbindungen in *derselben* Molecularconstitution enthalten ist, welche es für sich als Gas hat; es wäre möglich, dass diess nicht der Fall wäre, und dass daher diess Kohlenoxyd der Verbindungen in dem Zustand, in welchem es die Siedhitze der Substanzen um 58° bis 60° erhöht, ein mit dem isolirten Kohlenoxydgas isomerer Körper wäre. In wiefern die drei zusammengesetzten Aetherarten des dritten, vierten und fünften Paars hier angereiht werden können, wird sich später zeigen. Man muss darin vorläufig nichts weiter sehen, als die Uebereinstimmung in der Siedhitzedifferenz in Vergleich mit den betreffenden Kohlenwasserstoffen.

§. 10.

Auch in den Molecularvolumen obiger Kohlenoxydverbindungen, so weit sie sich prüfen lassen, zeigt sich eine ähnliche Regelmässigkeit, wie wir sie oben bei den Methylenverbindungen nachgewiesen haben.

1.

		Dichtigkeit	Äquivalent-gewicht.	Mol.-Vol.	Differenz.
$C_2 H_8 O_2$	Holzgeist.	0.798 bei 20° Dumas.	32	40.1	16.3.
$C_4 H_8 O_4$	Essigsäure-hydrat.	1.063 bei 17° Dumas.	60	56.4	

2.

		Dichtigkeit	Äquivalent-gewicht.	Mol.-Vol.	Differenz.
$C_{10}H_{16}$	Kohlenwasserstoff B.	0.709 bei 14° Couërbe.	68	95.9	$\frac{32.9}{3}=10.97.$
$C_{16}H_{16}O_6$	Salicylsaures Methyloxyd	1.18 bei 10° Cahours.	152	128.8	

3.

		Dichtigkeit	Äquivalent-gewicht.	Mol.-Vol.	Differenz.
$C_{12}H_{16}$	Kohlenwasserstoff C.	0.8022 Couërbe.	80	99.7	$\frac{23.9}{2}=11.9.$
$C_{16}H_{16}O_4$	Benzoësaures Methyloxyd.	1.1 bei 17° Dumas.	136	123.6	

Auch hier muss, wie ich diess bei den Methylenverbindungen auseinander gesetzt habe, die Volumdifferenz um so kleiner seyn, je grösser die Siedhitzedifferenz eines Paars ist, wenn die Annahme, dass die Differenzen für correspondirende Temperaturen *gleich* seien, gerechtfertigt seyn soll. Beim ersten Paar ist die Siedhitzedifferenz 58°; beim zweiten ist sie 3 × 58°, beim dritten ist sie 2 × 58°; die Volumdifferenz ist in der That beim zweiten Paar am kleinsten, beim ersten Paar am grössten, wie es jene Voraussetzung verlangt.

Die Volumdifferenz war bei den Methylenverbindungen (§. 8) 14.6 bis 17.5 für eine Siedhitzedifferenz von 57°. Hier ist sie 16.3 für eine Siedhitzedifferenz von 58° bis 60°. Also merklich die nämliche für gleiche Siedhitzedifferenz.

Fälle der Substitution von Kohlenoxyd für Methylen.

§. 11.

Ich stelle im Nachfolgenden die Regelmässigkeiten zusammen, welche sich mir für die Fälle einer Substitution von Sauerstoff $= O_2$, für Wasserstoff $= H_4$ ergaben. Sie sind

1.

			Siedhitze.	Differ.
$C_2\ H_8\ O_2$	4 Vol.	Holzgeist	60° Kane.	40°.
$C_2\ H_4\ O_4$	4 Vol.	Ameisensäure-hydrat.	100° Bineau.	

2.

$C_4\ H_{12}\ O_2$	4 Vol.	Alkohol	78° Gay-Lussac	42°.
$C_4\ H_8\ O_4$	3Vol.?	Essigsäure-hydrat.	120° Dumas	

3.

$C_{10}\ H_{24}\ O_2$	4 Vol.	Kartoffelfuselöl	132° Dumas	43°.
$C_{10}\ H_{20}\ O_4$	4 Vol.	Valeriansäure-hydrat.	175° Dumas u. Stass	

4.

$C_8\ H_{20}\ O_2$	4 Vol.	Aether	36° Gay-Lussac	38°.
$C_8\ H_{16}\ O_4$	4 Vol.	Essigäther	74° Dumas	

5.

$C_{20}\ H_{28}$	4 Vol.	Camphogen Cymin	175° Delalande 175° Gerhardt und Cahours	45°.
$C_{20}\ H_{24}\ O_2$	4 Vol.	Cuminol	220° Gerhardt und Cahours	

6.

$C_{20}\ H_{36}$	4 Vol.	Menthen	163° Walter	41°.
$C_{20}\ H_{36}\ O_2$	4 Vol.	Campher	204° Dumas	

Auch *diese* Gruppe gehört zu den schönsten, welche aufgefunden werden konnten. Auf die Regelmässigkeit in der Sied-

hitze für die drei ersten Paare, die Alkohole und ihre entsprechenden Säurehydrate, hat vor Kurzem bereits *Kopp* in seinen „Bemerkungen zur Volumtheorie" Braunschweig 1844, pag. 140 gelegentlich aufmerksam gemacht.

Bei den sechs oben verzeichneten Paaren ändert sich die Siedhitze im Mittel um 41°, so oft an die Stelle von zwei Aequivalenten Wasserstoff $= H_4$, zwei Aequivalente Sauerstoff $= O_2$, in eine Verbindung auf analoge Weise eintreten. Diess ist der Ausdruck für die unmittelbare Thatsache. Es scheint mir jedoch, dass dieselbe eine andere Auffassung erheischt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass in Verbindungen zusammengesetzter Radicale, in organischen Verbindungen, Sauerstoff und Wasserstoff sich substituiren können; es ist viel wahrscheinlicher, dass hier eine Substitution eines zusammengesetzten Radicals für ein anderes zusammengesetztes Radical so stattfindet, dass dadurch die Elementarzusammensetzung eben so geändert wird, als ob unmittelbar Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt worden wäre.

Wir haben oben §. 7 das Methylen $= C_2 H_4$ als ein zusammengesetztes Radical kennen gelernt, welches in organischen Verbindungen häufig einen constituirenden Bestandtheil auszumachen scheint; ebenso haben wir §. 9 in dem Kohlenoxyd $= C_2 O_2$ ein solches zusammengesetztes Radical kennen gelernt; wenn aber in einer Verbindung an die Stelle von Methylen Kohlenoxyd tritt, so ist es ebenso, als ob an die Stelle von Wasserstoff Sauerstoff getreten wäre: $C_2 O_2$ und $C_2 H_4$ unterscheiden sich den Elementarbestandtheilen nach ebenso wie O_2 und H_4.

Prüfen wir an der in der Siedhitze wahrgenommenen Regelmässigkeit, ob diese Ansicht durch dieselbe bestätigt wird. Im §. 7 haben wir gesehen, dass die Siedhitze einer Substanz sich um 19° erhöht, wenn ein Aequivalent Methylen eintritt, oder dass sie sich, denn das ist dasselbe, um 19° erniedrigt, wenn ein Aequivalent Methylen austritt; im § 9 haben wir gesehen, dass sich die Siedhitze einer Substanz um 58° bis 60° erhöht, wenn ein Aequivalent Kohlenoxyd eintritt; es muss sich daher die Siedhitze einer Substanz um 58° bis 60° weniger 19°, das ist um 39° bis 41° erhöhen, wenn ein Aequivalent Methylen austritt, und an dessen Stelle ein Aequivalent Kohlenoxyd eintritt, ohne dass sich sonst in der

Molecularconstitution der Substanz etwas ändert. Gerade um eben so viel ändert sich aber in der That die Siedhitze einer Substanz, wie wir oben gesehen haben, wenn O_2 an die Stelle von H_4 tritt; diese Substitution von Sauerstoff für Wasserstoff lässt sich daher zurückführen auf eine Substitution von Kohlenoxyd für Methylen; ja es wird kaum ein Zweifel übrig bleiben können, dass sie gerade so und nicht anders aufzufassen ist. Das Ameisensäurehydrat wäre hiernach Holzgeist, in welchem ein Aequivalent Methylen durch ein Aequivalent Kohlenoxyd ersetzt ist; das Essigsäurehydrat wäre Alkohol, in welchem ein Aequivalent Methylen durch ein Aequivalent Kohlenoxyd ersetzt ist, u. s. f.

§. 12.

Obige Annahme wird jedoch durch die Betrachtung der ***Molecularvolume*** der Flüssigkeiten in demselben Grade, mit derselben Genauigkeit bestätigt, wie durch die Betrachtung der Siedhitze.

Wir haben oben im §. 10 gesehen, dass durch den Eintritt eines Aequivalents Kohlenoxyd das Volum einer Substanz merklich um *eben so viel* geändert wird, als durch den Eintritt eines Aequivalents Methylen, falls die Volumdifferenzen nur bei gleichen Siedhitzedifferenzen genommen werden. Hieraus würde aber folgen, dass entsprechende Methylen- und Kohlenoxydverbindungen *gleiches* Molecularvolum haben müssen, wenn sie bei correspondirenden Temperaturen verglichen werden; genau diess ist es, was wir für die Molecularvolume der im §. 11 verzeichneten Körper finden werden: jede Substanz, welche durch Substitution von O_2 für H_4 aus einer anderen auf analoge Weise entsteht, hat mit dieser gleiches Molecularvolum; solche Substanzen lassen sich daher betrachten als entsprechende Methylen- und Kohlenoxydverbindungen.

Nachfolgende Vergleichung der Molecularvolume der im §. 11 zusammengestellten Paare, so weit sie möglich ist, wird diess deutlich machen.

1.

		Dichtigkeit.	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_2H_8O_2$	Holzgeist	0.798 bei 20° Dumas	32	40.1	—2.9
$C_2H_4O_4$	Ameisensäurehydrat	1.2353 Bineau	46	37.2	

		Dichtigkeit.	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
		2.			
$C_4H_{12}O_2$	Alkohol	0.79235 b. 17.°9 Gay-Lussac	46	58.1	—1.7
$C_4H_8O_4$	Essigsäurehydrat	1.063 bei 17° Dumas	60	56.4	
		3.			
$C_{10}H_{24}O_2$	Kartoffelfuselöl	0.8184 bei 15° Dumas	88	107.5	+1.4
$C_{10}H_{20}O_4$	Valeriansäurehydrat	0.937 bei 10° Dumas u. Stass	102	108.9	
		4.			
$C_8H_{20}O_2$	Aether	0.7119 bei 24.°8 Gay-Lussac	74	103.9	—2.3
$C_8H_{16}O_4$	Essigäther	0.866 bei 7° Dumas	88	101.6	

Wenn die Voraussetzung, dass die Glieder jedes Paars obiger Reihe bei correspondirenden Temperaturen, welche also für jede Substanz gleich weit von der Siedhitze abstehen, gleiches Molecularvolum haben, durch die Beobachtung des specifischen Gewichts bei *ungleich* weit von der Siedhitze abstehenden Temperaturen bestätigt werden soll, so muss das Volum der Substanz von höherem Siedpunkt stets merklich, aber nicht viel, kleiner sein, als das Volum der Substanz von niedrigerem Siedepunkt. Eben diess ist es, was uns obige Tafel bestätigt. Der Siedepunkt der zweiten Substanz eines jeden Paars liegt jedesmal um 41° höher (§. 12), als der Siedepunkt der ersten; das Volum der zweiten muss daher um etwas kleiner sein, als das der ersten; diess trifft in drei Fällen genau zu. Wären die Beobachtungen exact, so müssten alle Volumdifferenzen in obiger Gruppe fast genau gleich sein; sie liegen sich in der That viel näher, als die Differenzen in irgend einer vorhergehenden Gruppe.

Diese Thatsachen, ich kann der Bemerkung nicht widerstehen, scheinen mir das *höchste* Interesse darzubiethen; die Molecularvolume von Holzgeist und Ameisensäurehydrat, von

Alkohol und Essigsäurehydrat, von Amyloxydhydrat und Valeriansäurehydrat, von Aether und Essigäther *sind bei correspondirenden Temperaturen gleich;* man kennt also auch die *Ausdehnung durch die Wärme* für jede *zweite* Substanz eines Paars, wenn sie für die *erste* bekannt ist, wenigstens nahe; man kann also auch die Dichtigkeit jeder zweiten Substanz für jeden Abstand von ihrer Siedhitze voraussagen, wenn sie für den gleichen Abstand von der ersten bekannt ist. Methylen und Kohlenoxyd ersetzen sich in organischen *Flüssigkeiten* nach *gleichem Volum.* Und nicht hier allein, auch noch in andern Fällen, zeigt sich das gleiche Gesetz, dass sich die Substanzen im flüssigen Zustand nach gleichem Volum ersetzen. Eine Reihe der wichtigsten Betrachtungen lässt sich an diese Thatsachen knüpfen; aber ich spare sie vorerst auf, um dem Ziele zuzueilen, das ich mir hier zunächst vorgesetzt habe: die Begriffe zu entwickeln, welche diese Thatsachen über die Molecularconstitution der flüchtigen organischen Verbindungen zu gewinnen gestatten.

I. Ueber die Molecularconstitution der Alkohole und ihrer entsprechenden Säuren.

§. 13.

Das Vorhergehende enthält den Schlüssel, um zu sehr bestimmten, und in dieser Weise bisher auf keinem anderen Wege zu gewinnenden Begriffen über die Alkohole und die ihnen entsprechenden Säurehydrate zu gelangen.

Das *Essigsäurehydrat* lässt sich nach §. 7 betrachten als *Methylen-Ameisensäurehydrat;* es enthält ein Aequivalent *Methylen* als constituirenden Bestandtheil; oder $C_4\ H_8\ O_4 = C_2\ H_4\ .\ C_2\ H_4\ O_4$; das *Essigsäurehydrat* lässt sich nach §. 9 aber auch betrachten als *Kohlenoxyd-Holzgeist;* es enthält ein Aequivalent *Kohlenoxyd* als constituirenden Bestandtheil, oder es ist $C_4\ H_8\ O_4 = C_2\ O_2\ .\ C_2\ H_8\ O_2$; aus beiden Relationen in Verbindung geht aber mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass $C_2\ H_4\ O_4$ ein Aequivalent $C_2\ O_2$, und dass $C_2\ H_8\ O_2$ ein Aequivalent $C_2\ H_4$ enthalte; oder dass *Kohlenoxyd* ein constituirender Bestandtheil des *Ameisensäurehydrats,* dass

Methylen ein constituirender Bestandtheil des *Holzgeistes* sei; denn $C_2\ H_4\ .\ C_2\ H_4\ O_4$ muss der Constitution nach gleich sein mit $C_2\ O_2\ .\ C_2\ H_8\ O_2$, weil *beide* Constitutionen das *Essigsäurehydrat* darstellen.

Hiernach liesse sich also das Ameisensäurehydrat oder $C_2\ H_4\ O_4$ betrachten als $C_2\ O_2\ .\ H_4\ O_2$, und der Holzgeist oder $C_2\ H_8\ O_2$ liesse sich betrachten als $C_2\ H_4\ .\ H_4\ O_2$, das Essigsäurehydrat, oder $C_4\ H_8\ O_4$ aber liesse sich betrachten als $C_2\ H_4\ .\ C_2\ O_2\ .\ H_4\ O_2$.

§. 14.

Wir haben im vorigen Paragraphen die Gründe kennen gelernt, welche zu der Annahme führen, dass das Ameisensäurehydrat als constituirenden Bestandtheil Kohlenoxyd enthalte; dass der Holzgeist Methylen enthalte; beide Annahmen werden direct dadurch bestätigt, dass sich, wie wir im §. 11 und 12 gesehen haben, das Ameisensäurehydrat als Holzgeist betrachten lässt, in welchem ein Aequivalent Methylen durch ein Aequivalent Kohlenoxyd ersetzt ist, in Gasform und im flüssigen Zustande ohne Aenderung des Volums.

a. Holzgeist und Ameisensäurehydrat.

§. 15.

Aus dem Vorhergehenden haben wir entnommen, dass der *Holzgeist* eine Methylenverbindung ist; oder dass er die Elemente eines Aequivalents Methylen in derjenigen Molecularconstitution enthalte, in welcher sie die Siedhitze einer Substanz um 18° bis 21° erhöhen. Nehmen wir aus einem Aequivalent Holzgeist $= C_2\ H_8\ O_2$ die Elemente eines Aequivalents Methylen $= C_4\ H_4$ als bereits nachgewiesenen constituirenden Bestandtheil heraus, so bleiben die Elemente eines Aequivalents Wasser oder $H_4\ O_2$ übrig. *

---

* Ich nenne $H_4\ O_2$ die Elemente *Eines* Aequivalents Wasser, $C_2\ O_2$ *Ein* Aequivalent Kohlenoxyd, $C_2\ H_4$ *Ein* Aequivalent Methylen. In der That scheinen die Atomgewichte der organischen Substanzen, so wie sie bisher angenommen sind, doppelt so gross, als es an sich nöthig wäre; oder die Atomgewichte der Metalle, auf welche sie bezogen sind, schei-

Sind nun die Elemente des Wassers als *Wasser* im Holzgeist enthalten? Ist das *Wasser* ein constituirender Bestandtheil des Holzgeistes? Die Betrachtung der Siedhitze kann auch auf diese Frage Antwort geben.

Der Holzgeist ist nach dem Vorigen eine Verbindung von Methylen mit den Elementen von H_4 O_2. Das Methylen ist darin in dem Zustande enthalten, in welchem es die Siedhitze einer Substanz um 18° bis 21°, im Mittel um 19° erhöht. Wäre es im Holzgeist mit *Wasser* verbunden, so müsste die Siedhitze des Holzgeistes um 19° höher liegen, als die Siedhitze des Wassers. Das Wasser siedet bei 100°; der Holzgeist müsste also bei 119° sieden; er siedet aber bei 60°, also 59° niedriger, als jene Voraussetzung mit sich brächte; der Holzgeist ist daher *nicht* eine Verbindung von *Wasser* mit Methylen; er enthält nicht *Wasser* als constituirenden Bestandtheil in dem Sinne, wie dieser Begriff §. 7 und §. 9 aufgestellt wurde.

§. 16.

Das Ameisensäurehydrat enthält nach §. 13 die Elemente eines Aequivalents Kohlenoxyd in dem Molecularzustand, in welchem sie die Siedhitze einer Substanz um 58° bis 60° erhöhen, wenn sie sich mit ihr verbinden; das Ameisensäurehydrat entsteht nach §. 11 und §. 12 aus Holzgeist, indem an die Stelle eines Aequivalents Methylen ein Aequivalent Kohlenoxyd tritt. Das Kohlenoxyd $= C_2$ O_2 ist daher als constituirender Bestandtheil des Ameisensäurehydrats anzusehen. Nimmt man aus der Elementarzusammensetzung des Ameisensäurehydrats die Elemente des Kohlenoxyds weg, nimmt man von C_2 H_4 O_4 ein Aequivalent Kohlenoxyd $= C_2$ O_2 heraus, so bleiben die Elemente des Wassers $= H_4$ O_2. Dieselbe Betrachtung, die ich beim Holzgeist angestellt habe, lässt sich

---

nen um das Doppelte zu gross in Vergleich zu den Atomgewichten, welche aus der Volumtheorie für die organischen Substanzen hervorgehen würden. Diess hat schon *Gerhardt* zu beweisen gesucht und es scheint aus den Betrachtungen, zu welchen die Siedhitze führt, mit grosser Evidenz hervorzugehen. Alle Regelmässigkeiten, die sich mir in Hinsicht auf die Siedhitze auf dem §. 5 beschriebenen Wege herausgestellt haben, beziehen sich immer auf Aequivalente, welche aus Doppelatomen bestehen, wenn man von den Substanzen, deren Atomgewichte am besten bestimmt sind, ausgeht.

nun auch auf das Ameisensäurehydrat anwenden. Wären die Elemente des Wassers als *Wasser* im Ameisensäurehydrat enthalten, wäre es eine Verbindung von Wasser mit Kohlenoxyd, so müsste die Siedhitze des Ameisensäurehydrats um 58° bis 60° höher liegen, als die Siedhitze des Wassers, weil nach §. 9 die Siedhitze einer Substanz um *so* viel erhöht wird, wenn sie sich mit Kohlenoxyd verbindet; das Ameisensäurehydrat hat aber die gleiche Siedhitze, wie das Wasser; seine Siedhitze liegt also 58° bis 60° niedriger, als jene Voraussetzung mit sich brächte; sie liegt eben so viel unter der berechneten, als die des Holzgeistes; das Ameisensäurehydrat ist also *nicht* eine Verbindung von *Wasser* mit Kohlenoxyd. Es enthält die Elemente des Wassers in *demselben* Molecularzustand, in welchem sie der Holzgeist enthält; aber nicht als Wasser in Verbindung mit Kohlenoxyd, so wenig als der Holzgeist sie enthält als Wasser in Verbindung mit Methylen.

§. 17.

Die Resultate vorstehender Betrachtung scheinen mir: 1) der *Holzgeist* ist eine Verbindung von Methylen in dem Zustand, in welchem es die Siedhitze einer Substanz um 18° bis 21° erhöht, mit den Elementen des Wassers; er kann jedoch nicht betrachtet werden als eine Verbindung von Wasser mit Methylen in jenem Molecularzustand. 2) Das *Ameisensäurehydrat* ist eine Verbindung von Kohlenoxyd in dem Zustande, in welchem es die Siedhitze einer Substanz um 58° bis 60° erhöht, mit den Elementen des Wassers; es kann jedoch nicht betrachtet werden als eine Verbindung von Wasser mit Kohlenoxyd in jenem Molecularzustand. Wenn auch diese Begriffe über die Constitution von Holzgeist und Ameisensäurehydrat noch unvollständig sind, so sind sie doch jedenfalls *genau bestimmt*; sie sind der Ausdruck positiver Thatsachen. Es ist unbestimmt, *wie* die Elemente des Wassers untereinander und mit den Elementen des Methylens und Kohlenoxyds verbunden sind; es ist ebenso auch unbestimmt, *wie* die Elemente des Methylens, *wie* die Elemente des Kohlenoxyds respective mit einander verbunden sind; aber wir wissen, *wie* eine physische Eigenschaft, nämlich die Siedhitze durch dieselben modificirt wird, wenn diese Elemente *so*, und nicht anders, in eine Combination eingehen; und in so fern haben wir ein *Kenn-*

zeichen für die Molecularconstitution gewonnen. Wir können den Holzgeist betrachten als das Hydrür des Methylenoxyds $= H_2 . C_2 H_4 . O_2$, oder wir können ihn betrachten als das Hydrat des Methylens $= C_2 H_4 . H_4 O_2$, wobei wir nur nicht vergessen müssen, dass dann das Hydratwasser als eine Substanz von anderer Constitution anzusehen ist, als das Wasser für sich; keine von beiden Ansichten ist durch das Vorhergehende ausgeschlossen; aber ich glaube nicht, dass man den Holzgeist betrachten darf als das Hydrat des Methyloxyds $= C_2 H_6 O . H_2 O$. Hiergegen spricht die Thatsache, dass sich die Aequivalente aller organischen Verbindungen auf 4 Volum in Gasform bezogen, (vergleiche die Anmerkung zum vorigen Paragraphen) halbiren lassen, dass diese Aequivalente *Doppel*-Atome sind, und dass desshalb eine Erklärung der Constitution nicht nur für das Aequivalent, sondern auch für das Atom passen muss, wenn sie die Einfachheit haben soll, auf welche uns die Natur hinzuweisen scheint. Das Atom des Holzgeistes ist hiernach CH_4O; es lässt sich betrachten als *Methylenhydrat* $= CH_2 . H_2O$ oder als *Bihydrür* des Methylenoxyds $= H_2 . CH_2O$ oder auch als Hydrür des Methyloxyds $= H . CH_3O$, aber es lässt sich nicht betrachten als *Hydrat* des *Methyloxyds*, weil es nur Ein Atom Sauerstoff enthält.

Es hat sich bei den im §. 5 beschriebenen combinatorisch durchgeführten Vergleichen zur Auffindung der Regelmässigkeiten in der Siedhitze eine solche Regelmässigkeit mit nur einiger Sicherheit *nicht* herausgestellt durch Vergleichung derjenigen Substanzen, welche sich durch die Elemente eines oder mehrerer Aequivalente Methyl unterscheiden. So lange diess nicht der Fall ist, scheint mir kein hinreichender Grund vorhanden, das Methyl als constituirenden Bestandtheil der organischen Verbindungen zu betrachten. Die Constitution $H . CH_3 O$ ist auch sonst in jeder Beziehung unwahrscheinlich. Es scheint mir daher, in so lange hierüber nicht aus anderen Gründen zu entscheiden ist, nur ungewiss, ob der Holzgeist als Methylenhydrat oder als Hydrür des Methylenoxyds zu betrachten ist. Das erstere scheint einfacher; es ist dabei jedoch nicht zu vergessen, dass das Hydratwasser in seiner Molecularconstitution sich von dem unorganischen Wasser unterscheidet.

Ganz ähnliche Betrachtungen gelten in Betreff des Ameisensäurehydrats. Es lässt sich betrachten als das Hydrat des Kohlenoxyds $= C_2 O_2 . H_4 O_2$, oder es lässt sich betrachten als das Hydrür des Oxyds von Kohlenoxyd $= H_4 . C_2 O_2 . O_2$ etc.; aber ich glaube nicht, dass es sich betrachten lasse als das Hydrat von wasserfreier Ameisensäure $= H_2 C_2 O_3 . H_2 O$, als Hydrat der Formylsäure, weil diese Ansicht sich nur auf das bisher angenommene Aequivalent, aber nicht auf das Atom des Ameisensäurehydrats $= CH_2O_2$ übertragen lässt. Führt man die bisher angenommenen Aequivalente dieser Körper auf ihre Atome zurück, so müssen die Atome der Metalle halbirt werden; in den ameisensauren Salzen tritt dann ein Atom Metalloxyd an die Stelle von HO der liquiden Säure, oder es tritt ein Atom Metall an die Stelle von H in dem Hydrür; keine von beiden Ansichten ist durch das bisherige weder erwiesen noch ausgeschlossen. Wohl aber sind die Elemente des Wassers im Holzgeist und Ameisensäurehydrat in *gleichem* Molecularzustand enthalten. Ist der Holzgeist ein Hydrat, so ist es auch die liquide Ameisensäure; ist er ein Hydrür, so ist es auch die letztere.

Der Einfachheit halber betrachte ich hier die liquide Ameisensäure als das Hydrat des Kohlenoxyds, ohne dieser Ansicht an dieser Stelle einen Vorzug vor einer der andern zu geben.

Die Ansicht, dass der Holzgeist Methylenhydrat sei, ist nicht neu; sie rührt von *Dumas* her, der ihn Methylenbihydrat genannt hat; hier sind aber Gründe für diese Ansicht gegeben, welche bisher nicht mit in Betracht gezogen worden sind.

Alles, was im Nachfolgenden auf diese Ansicht basirt wird, hat natürlich nur so viel Sicherheit, als diese Ansicht selbst. Wenn ich daher in Zukunft nur der Kürze wegen sage: der Holzgeist ist Methylenhydrat, die liquide Ameisensäure ist Kohlenoxydhydrat, so werde ich doch nicht missverstanden werden. Es ist nicht meine Meinung, dass durch diese Betrachtungen die Constitution dieser Körper mit Gewissheit festgestellt werde; aber unsere Ansichten über dieselbe können auf diesem Wege berichtigt und verbessert werden, und jedenfalls gelangen wir zu ganz bestimmten Begriffen über den Einfluss, welchen die Combination gewisser Elemente auf die Beschaffenheit der Substanzen hat; ob dieser Einfluss, und also auch seine Ursache, nämlich die Art der Combination gewisser Ele-

mente, in verschiedenen Substanzen gleich oder verschieden ist; und hierdurch gelangen wir auch zu bestimmten, wenn auch unvollständigen, Begriffen über die Constitution dieser Substanzen selbst.

b. *Alkohol und Essigsäurehydrat.*

§. 18.

Der *Alkohol* $= C_4 H_{12} O_2$ ist nach §. 7 Methylenholzgeist $= C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2$; der Holzgeist ist nach §. 17 Methylenhydrat, oder $C_2 H_8 O_2 = C_2 H_4 . H_4 O_2$; also ist der Alkohol Bimethylenhydrat $= (C_2 H_4)_2 . H_4 O_2$. Er enthält die Elemente des Wassers in derselben Molecularconstitution, wie der Holzgeist. Nennt man $(C_2 H_4)_2 = C_4 H_8$ Aetherin, so kann der Alkohol auch Aetherinhydrat genannt werden. Auch diese Ansicht hat schon *Dumas* aufgestellt, der ihn Aetherinbihydrat genannt hat. Er lässt sich natürlich auch betrachten als Hydrür des Bimethylenoxyd's, eine Ansicht, die hier nur, weil sie weniger einfach ist, der ersteren nicht vorzuziehen sein dürfte.

Die liquide Essigsäure ist nach §. 7 Methylen-Ameisensäurehydrat, oder $C_4 H_8 O_4 = C_2 H_4 . C_2 H_4 O_4$; die liquide Ameisensäure ist aber nach §. 17 Kohlenoxydhydrat oder $C_2 H_4 O_4 = C_2 O_2 . H_4 O_2$; also ist die liquide Essigsäure Methylenkohlenoxydhydrat, oder $C_4 H_8 O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . H_4 O_2$; mindestens ist sicher, dass sie Kohlenoxyd und Methylen im Sinne der §§. 7 und 9 als constituirende Bestandtheile enthält.

Dieselbe Constitution ergibt sich für die liquide Essigsäure aus §§. 11 und 12, denn sie ist Alkohol, in welchem ein Aequivalent Methylen durch ein Aequivalent Kohlenoxyd ersetzt ist.

Endlich ergibt sich diese Constitution des Essigsäurehydrats auch noch aus §. 9 und 10; denn sie ist Holzgeist in Verbindung mit Kohlenoxyd. Alkohol und Essigsäurehydrat haben bei gleichen Abständen von ihrer respectiven Siedhitze gleiche Molecularvolume im flüssigen Zustande; denn Methylen und Kohlenoxyd ersetzen sich nach gleichen Volumen in Flüssigkeiten. Vergleiche §. 12.

Dieselbe Unbestimmtheit, welche in Betreff der Constitution der Elemente des Hydratwassers §. 17 für Holzgeist und Ameisensäurehydrat übrig blieb, muss auch hier eingestanden werden.

Aus denselben Gründen, aus welchen der Holzgeist nicht (wie es bisher üblich ist) als Methyloxydhydrat betrachtet werden kann, kann auch der Alkohol nicht als Aethyloxydhydrat betrachtet werden; diese Ansicht lässt sich nur anwenden auf sein Aequivalent nach der bisherigen Annahme der Atomgewichte der Metalle; nicht aber auf sein Atom, welches zugleich sein Aequivalent ist, wenn die Atomgewichte der Metalle, wie es die organische Chemie zu verlangen scheint, halbirt werden.

Aus denselben Gründen, aus welchen das Ameisensäurehydrat nicht als Hydrat der Formylsäure (§. 17) betrachtet werden kann; aus denselben Gründen kann auch das Essigsäurehydrat nicht betrachtet werden als Hydrat der Acetylsäure, wie es bisher üblich ist; auch diese Ansicht lässt sich nur anwenden auf das bisher angenommene Aequivalent, nicht aber auf das Atom oder *einfache organische* Aequivalent.

§. 19.

Nach dem Vorigen lässt sich die liquide Essigsäure betrachten als Methylen-Ameisensäurehydrat $= C_2 H_4 \,.\, C_2 H_4 O_4$ oder als Kohlenoxyd-Holzgeist $= C_2 O_2 \,.\, C_2 H_8 O_2$, oder endlich als Methylen-Kohlenoxyd-Hydrat $= C_4 H_4 \,.\, C_2 O_2 \,.\, H_4 O_2$. Kann sie jede dieser Constitutionen zugleich haben? wäre Methylen-Ameisensäure-Hydrat nicht eine mit dem Kohlenoxyd-Holzgeist oder dem Methylen-Kohlenoxyd-Hydrat *metamere* Substanz?

Die Antwort hierauf kann leicht gegeben werden. Es ist *nicht* gleichgültig, welche der obigen Ansichten man von der Constitution der liquiden Essigsäure fasst, *wenn* es Substanzen gibt, welche bei gleicher Zusammensetzung, gleichem Aequivalent, gleicher Dampfdichte und Siedhitze, und bei gleichem Molecularvolum im flüssigen Zustande dennoch verschiedene chemische Eigenschaften haben, wenn z. B. das ameisensaure Aethyloxyd und essigsaure Methyloxyd als solche Substanzen zu betrachten wären. Unterschiede in der Constitution solcher Substanzen könnten dann nur durch die Zersetzungsproducte

erkannt werden; sie könnten nicht ermittelt werden aus der Betrachtung der physischen Eigenschaften, auf welche sie keinen Einfluss hätten.

Wenn es solche Substanzen gäbe, so könnte Kohlenoxyd-Holzgeist möglicherweise unter Einwirkung gewisser Agentien in andere Producte zerfallen, als Methylen-Ameisensäure-Hydrat oder als Methylen-Kohlenoxyd-Hydrat; *welche* von diesen Constitutionen die liquide Essigsäure wirklich hätte, wäre dann nur durch ihre Zersetzungsproducte oder auf anderem Wege zu ermitteln. Wenn es aber solche Substanzen *nicht* gibt, wenn isomere Substanzen von ungleicher Constitution sich stets auch in ihrer Siedhitze unterscheiden, so ist jede der vorhin genannten 3 Ansichten von der Constitution des Essigsäurehydrats gleich richtig und gleich wahr.

Ich werde auf diese Frage im §. 34 zurückkommen.

§. 20.

Es ist hier eine Betrachtung über die Molecularvolume der genannten Flüssigkeiten möglich, welche mir nicht ohne Interesse scheint. Nach Gay-Lussacs bekannten Messungen der Contractionen, welche Wasser, Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff erleiden, wenn sie von ihrer Siedhitze ab um gleich viel Grade abgekühlt werden, berechnet sich das Molecularvolum des Alkohols bei 40° unter seiner Siedhitze zu 59.4. Der Alkohol ist nach §. 18 Bimethylen-Hydrat; er besteht nach dieser Ansicht aus drei Componenten: aus zwei Aequivalent Methylen und einem Aequivalent Hydratwasser. Setzen wir einmal voraus, die Volume der Componenten seien im *liquiden* Zustande bei correspondirenden Temperaturen verglichen ebenso einander gleich, wie im *gasförmigen* Zustande, es sei aber das Volum im flüssigen Zustande die *Summe* der Volume der Componenten, während im gasförmigen Zustande die Volume der Verbindungen und die Volume der Componenten bei den bisher betrachteten Körpern einzeln einander gleich sind; so würde aus dieser Annahme folgen, dass das Volum des Alkohols als Summe von 3 gleichen Volumen der Componenten zu betrachten wäre; das Volum jedes Componenten wäre also der dritte Theil des Volums des Alkohols. Bei 40° unter der Siedhitze ist das Volum des Alkohols = 59.4, wie wir gesehen haben; bei 40° unter der Siedhitze

wäre daher nach obiger Voraussetzung das Volum jedes Componenten, eines Aequivalents Methylen sowohl, als eines Aequivalents Hydratwasser, $= \frac{59.4}{3} = 19.8$. Bei 40° unter der Siedhitze muss das Volum eines Aequivalents Methylen oder Kohlenoxyd oder Hydratwasser nach dieser Annahme = 19.8 seyn. *Fast genau* denselben Werth haben wir §. 8 auf ganz anderem Wege für ein Aequivalent Methylen bei dem nämlichen Abstand von der Siedhitze *direct* gefunden. Diess ist eine erste Thatsache, welche die Annahme zu rechtfertigen scheint. Dass *Methylen* und *Kohlenoxyd* sich nach gleichen Volumen ersetzen, dass sie in der That bei correspondirenden Abständen von der Siedhitze *gleiches* Volum haben, ist §. 12 schon bewiesen worden; hier wird die Voraussetzung bestätigt, dass auch das *Hydratwasser* mit ihnen gleiches Volum hat.

Der Holzgeist ist nach §. 17 Methylen-Hydrat. *Dumas* hat sein specifisches Gewicht bei 20°, und da er bei 60° siedet, also bei 40° unter seiner Siedhitze gemessen zu 0.798; hieraus berechnet sich sein Molecularvolum zu 40.1. Haben das Methylen und das Hydratwasser im Holzgeist gleiches Volum, und ist das Volum des Holzgeistes die Summe der Volume seiner Componenten, so ergibt sich für das Volum des Methylens bei 40° unter der Siedhitze aus dem Holzgeist der Werth $\frac{40.1}{2} = 20.0$, also abermals *fast* exact der nämliche Werth als derjenige, welchen wir §. 8 direct, und oben aus dem Volum des Alkohols durch die gleiche Voraussetzung berechnet haben.

Aus dem Alkohol berechneten wir, dass das Volum eines Aequivalents Methylen und eines Aequivalents Hydratwasser bei 40° unter der Siedhitze im liquiden Zustand jedes = 19.8 sein müsse.

Das Methylen-Hydrat, der Holzgeist muss hiernach bei 40° unter der Siedhitze das Volum $2 \times 19.8 = 39.6$ haben. *Dumas* beobachtete 40.1; fast *exact* den nämlichen Werth. Ist unsere Voraussetzung hierdurch nicht bestätigt? Nach *Gay-Lussac's* Messungen der Contractionen berechnet sich das Molecularvolum des Alkohols bei 75° unter seiner Siedhitze zu 57.5, bei einigen 80 Graden unter seiner Siedhitze kann es zu 57.0 angenommen werden. Besteht der Alkohol aus 3 Componenten-Volumen, so ist ein solches Volum bei etwa 80° unter der

Siedhitze $= \frac{57.0}{3} = 19.0$. *Bineau* hat das specifische Gewicht des Ameisensäurehydrats beobachtet zu 1.2353, ich weis nicht, bei welcher Temperatur; aber da dasselbe bei 100° siedet, wahrscheinlich bei einem Abstand von einigen 80 Graden von dessen Siedhitze; hieraus berechnet sich sein Molecularvolum zu 37.2. Es besteht aus Kohlenoxyd-Hydrat (§. 16); nach obiger Voraussetzung also aus zwei Componenten-Volumen. Für Ein solches Volum erhalten wir hiernach $\frac{37.2}{2} = 18.6$; das ist sehr nahe der nämliche Werth, wie der aus dem Alkohol berechnete; so nahe, als erwartet werden kann, da der Vergleich nicht für genau entsprechende Temperaturen gemacht werden konnte.

Ich glaube kaum, daran erinnern zu müssen, dass diess eine Bestätigung des Gesetzes enthält, welches ich in meiner Schrift: „Die Molecularvolume der chemischen Verbindungen im festen und flüssigen Zustande" Mannheim 1843, aufgestellt habe. Ich habe dort gesagt, die Molecularvolume der Flüssigkeiten stehen im Verhältniss ganzer Zahlen. Ich beweise diess hier auf einem Wege, den ich dort noch nicht einzuschlagen vermochte. Die Volume des liquiden Holzgeistes und Alkohols verhalten sich nach dem Obigen bei correspondirenden Temperaturen, wie die ganzen Zahlen 2 : 3. Das *Ameisensäure-Hydrat* hat nach §. 12 gleiches Volum mit dem Holzgeist, das *Essigsäurehydrat* mit dem Alkohol, also verhalten sich auch die Volume von Ameisensäure-Hydrat und Essigsäure-Hydrat wie die Zahlen 2 : 3. Im §. 8 habe ich bewiesen, dass das Volum des liquiden *Kartoffelfuselöls* um 3 Mal das Volum eines Aequivalents Methylen grösser ist, als das des Alkohols; nennt man das Volum des Alkohols 3, so ist demnach das Volum des Kartoffelfuselöls genau doppelt so gross für correspondirende Temperaturen genommen. Das Volum der *Valeriansäure* ist nach §. 12 gleich dem Volum des Kartoffelfuselöls. Es verhalten sich daher die Volume dieser Amylverbindungen zu den entsprechenden Aethylverbindungen wie die Zahlen 2 : 1, und zu den entsprechenden Methylverbindungen wie die Zahlen 3 : 1. Wir werden im Verfolge dieser Untersuchungen sehen, in wiefern sich die *gleiche* Thatsache auch noch *anderweitig* bestätigt.

c. *Kartoffelfuselöl und Valeriansäure-Hydrat.*

§. 21.

Was über den Holzgeist und Alkohol gesagt ist, findet ohne Ausnahme auch seine Anwendung auf die dritte Alkoholart, die wir kennen, auf das *Kartoffelfuselöl.* Nach §. 7 ist dasselbe Trimethylen-Alkohol oder Tetramethylen-Holzgeist. Seine Constitution, insofern sie durch die Siedhitze ermittelt werden kann, ist daher auszudrücken durch: $C_{10}\ H_{24}\ O_2 = (C_2\ H_4)_4\ .\ C_2\ H_8\ O_2$, und da der Holzgeist selbst nach §. 17 Methylen-Hydrat ist, so ist das Kartoffelfuselöl zu betrachten als Pentamethylen-Hydrat: $C_{10}\ H_{24}\ O_2 = (C_2\ H_4)_5\ .\ H_4\ O_2$. Die Elemente des Methylens haben in demselben die gleiche Constitution, wie im Holzgeist und Alkohol; die Elemente des Wassers ebenso; die letzteren haben jedoch eine andere Constitution, als im Wasser für sich; das Kartoffelfuselöl könnte auch betrachtet werden als das Hydrür des Pentamethylenoxyds; aber es kann, wie mir scheint, nicht, wie es bisher üblich ist, betrachtet werden als Amyloxyd-Hydrat, da diese Ansicht nur auf das Doppelatom anwendbar ist.

Das *Valeriansäure-Hydrat* ist nach §. 7 Tetramethylen-Ameisensäure-Hydrat, und da die letztere nach §. 17 Kohlenoxydhydrat ist, so lässt sich das Valeriansäure-Hydrat betrachten als Tetramethylen-Kohlenoxyd-Hydrat: $C_{10}\ H_{20}\ O_4 = (C_2\ H_4)_4\ .\ C_2\ O_2\ .\ H_4\ O_2$. Es liesse sich möglicherweise betrachten als das Hydrür des Tetramethylen-Kohlenoxyd-Oxyds; aber es lässt sich nicht, wie es bisher üblich ist, ansehen als das Hydrat der wasserfreien Valeriansäure, als $C_{10}\ H_{22}\ O_3\ .\ H_2\ O$.

§. 22.

Ehe ich weiter gehe, will ich die oben entwickelten Ansichten ihrer *Einfachheit* nach mit den bisherigen vergleichen, und hierin das Beispiel nachahmen, welches *Kopp* bei der Entwicklung seiner Ansichten über die Molecularvolume der unorganischen Verbindungen gegeben hat. Wir haben *drei organische Radicale* angenommen: das *Methylen*, das *Kohlenoxyd* und das *Hydratwasser.* Mit diesen drei angenommenen Radicalen haben wir auf eine consequente Weise die Constitution von

sechs Körpern erklärt, nämlich des Holzgeistes, Alkohols und Kartoffelfuselöls, der liquiden Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure; die Annahme ist der Art, dass sie erlaubt, aus der Siedhitze und dem Molecularvolum des einen dieser Körper die Siedhitze und das Molecularvolum aller andern in vollkommener Uebereinstimmung mit der Erfahrung zu berechnen.

Nach den bisherigen Ansichten hat man zur Erklärung der Constitution dieser nämlichen sechs Körper folgende Radicale nöthig: für den Holzgeist das *Methyl* (als Oxyd in Verbindung mit Hydratwasser), für den Alkohol das *Aethyl* (als Oxyd in Verbindung mit Hydratwasser), für das Kartoffelfuselöl das *Amyl* (als Oxyd in Verbindung mit Hydratwasser); für die Ameisensäure das *Formyl* (zur Säure oxydirt in Verbindung mit Hydratwasser), für die Essigsäure das *Acetyl* (zur Säure oxydirt in Verbindung mit Hydratwasser), für die Valeriansäure das *Valerianyl* (zur Säure oxydirt in Verbindung mit Hydratwasser).

Man hat daher folgende Radicale: Methyl, Aethyl, Amyl, Formyl, Acetyl, Valerianyl und Hydratwasser, man hat ihrer nicht weniger als *sieben*, und noch zweierlei *Oxydationsstufen*, die ebenfalls willkührlich angenommen sind, dazu; man hat *neun* Annahmen, und mit diesen Annahmen liess sich gleichwohl *keine* Eigenschaft jener Substanzen aus den Eigenschaften einer der übrigen mit Bestimmtheit voraussehen, geschweige denn nach Maass und Zahl berechnen.

Welche von beiden Ansichten die *einfachere* ist, ergiebt sich aus diesem Vergleiche. Sollte nicht die Frage, welche von beiden die *wahrscheinlichere* ist, hierdurch ebenfalls erledigt sein?

II. Die Aetherarten.

§. 23.

Die Constitution der Aetherarten scheint wesentlich von derjenigen der entsprechenden Alkohole und Säurehydrate verschieden zu sein. *Couërbe* hat darauf aufmerksam gemacht, dass der Aether in den zusammengesetzten Aetherarten ein isomerer Körper zu sein scheine mit dem Aether für sich. Der Aether in den zusammengesetzten Aetherarten ist, wie

wir sehen werden, mit dem Aether für sich überhaupt nur in wenigen Aether-Arten zu vergleichen, aber er ist isomer mit dem Aether im Alkohol, d. h. er ist aus seinen Elementen anders constituirt, als es die gleichen Elementarbestandtheile im Alkohol sind; auch muss das Aequivalent des Aethers in Vergleich zu dem bisher angenommenen Aequivalente des Alkohols verdoppelt werden; man ersieht diess am besten daraus, dass der *Aether* aus dem *Alkohol* ganz ebenso entsteht, wie einige *zusammengesetzte Aetherarten* aus ihren entsprechenden *Säurehydraten.*

Die nachfolgende Vergleichung dieser Körper in Bezug auf ihre Siedhitze wird diess deutlich machen. Jede vorausgehende Substanz eines Paars unterscheidet sich von der nachfolgenden um die Elemente von zwei Aequivalenten Methylen.

1.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_4 H_{12} O_2$	4 Vol.	Alkohol	78°.4 Gay-Lussac	—42°.7
$C_8 H_{20} O_2$	4 Vol.	Aether	35°.7 Gay-Lussac	

2.

$C_2 H_4 O_4$	4 Vol.	Ameisensäurehydrat	100° Bineau	—47°
$C_6 H_{12} O_4$	4 Vol.	Ameisenäther	53° Liebig	

3.

$C_4 H_8 O_4$	3 Vol.?	Essigsäurehydrat	120° Dumas	—46°
$C_8 H_{16} O_4$	4 Vol.	Essigäther	74° Dumas	

4.

$C_{10} H_{20} O_4$	4 Vol.	Valeriansäurehydrat	175° Dumas u. Stass	—41°
$C_{14} H_{28} O_4$	4 Vol.	Valerianäther	134° Otto	

Die Siedhitzedifferenz zwischen je einem Paar in dieser Tafel ist im Mittel 44°, nahe so gross, wie zwischen Aether und Alkohol, deren Siedhitze um 43° differirt. Die Gründe, wess-

halb ich nicht noch *andere* Säurehydrate und Aetherarten hier mit hereinziehen darf, werden später deutlich werden.

Der Aether entsteht also aus dem Alkohol gerade so durch Eintritt der Elemente von zwei Aequivalenten Methylen unter Erniedrigung der Siedhitze um 43°, wie die oben bezeichneten zusammengesetzten Aetherarten aus ihren entsprechenden Säurehydraten.

§. 24.

Ebenso scheint der *Holzäther* aus dem *Holzgeist* auf *gleiche* Weise durch Eintritt der Elemente von Einem Aequivalent Methylen unter nahe *derselben* Erniedrigung der Siedhitze um 62° zu entstehen, wie eine der nachfolgenden zusammengesetzten Holzätherarten aus ihrem entsprechenden Säurehydrat.

1.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_2 H_8 O_2$	4 Vol.	Holzgeist	60° Kane	> − 60°
$C_4 H_{12} O_2$	4 Vol.	Holzäther	unter 0° Dumas	

2.

$C_2 H_4 O_4$	4 Vol.	Ameisensäure-hydrat	100° Bineau	−(62° bis 64°)
$C_4 H_8 O_4$	4 Vol.	Ameisensaures Methyloxyd	36° bis 38° Dumas u. Peligot	

3.

$C_4 H_8 O_4$	3 Vol.?	Essigsäure-hydrat	120° Dumas	− 62°
$C_6 H_{12} O_4$	4 Vol.	Essigsaures Methyloxyd	58° Dumas	

Die Beobachtungen stimmen dahin überein, dass die Siedhitze um 62° erniedrigt wird, wenn eines der obigen Säurehydrate in die zusammengesetzte Aetherart übergeht. Die Differenz in der Siedhitze zwischen Holzäther und Holzgeist ist nicht *gemessen*, aber sie *kann* nahe dieselbe sein; sie ist es höchst wahrscheinlich.

§. 25.

Ueberzeugen wir uns, ehe wir weiter fahren, zunächst von der gleichen Regelmässigkeit in Betreff der Molecularvolume dieser Flüssigkeiten, insofern sich dieselben berechnen lassen.

1.

		Spec. Gew.	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_4 H_{12} O_2$	Alkohol	0.79235 b. 17.°9 Gay-Lussac	46	58.1	45.8
$C_8 H_{20} O_2$	Aether	0.7119 bei 24.°8 Gay-Lussac	74	103.9	

2.

		Spec. Gew.	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_2 H_4 O_4$	Ameisensäurehydrat	1.2353 Bineau	46	37.2	43.9
$C_6 H_{12} O_4$	Ameisenäther	0.912 Liebig	74	81.1	

3.

		Spec. Gew.	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_4 H_8 O_4$	Essigsäurehydrat	1.063 bei 17° Dumas	60	56.4	45 2
$C_8 H_{16} O_4$	Essigäther	0.866 bei 7° Dumas	88	101.6	

4.

		Spec. Gew.	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_{10} H_{20} O_4$	Valeriansäurehydrat	0.937 bei 10° Dumas	102	108.9	36.1
$C_{14} H_{28} O_4$	Valerianäther	0.894 bei 13° Otto	130	145.4	

Obige Differenzen im Volum nähern sich, wie man sieht, der Gleichheit in hohem Grade. Wären die Beobachtungen exact, und die Annahme, dass die Differenzen bei correspondirenden Temperaturen für die Glieder jedes Paars und bei gleichen Abständen von der Siedhitze für alle Paare einander gleich wären, wäre begründet, so müssten diese Differenzen bei allen Paaren nahe völlig gleich sein, weil ihre Siedhitzediffe-

renzen stets gleich gross sind, und nur etwas dürften sie abnehmen mit dem respective höheren Siedepunkte der Paare; denn es seien die Volume zweier Körper nur durch das Volum eines Bestandtheils, der in dem einen fehlt, unterschieden, es sei das Volum des einen $= v$, und das des andern $= v + \alpha$ für correspondirende Temperaturen, so ist die Differenz beider für einen gegebenen Temperaturabstand von der Siedhitze $= \alpha$; für eine Temperatur, die weiter von der respectiven Siedhitze beider abliegt, wäre das Volum des ersten $v - \Delta v$, das Volum des zweiten $v - \Delta v + \alpha - \Delta \alpha$; der Unterschied der Volume beider wäre daher bei dieser Temperatur kleiner als α, er wäre $\alpha - \Delta \alpha$. Diess trifft in obiger Tafel für das erste und zweite Paar ein; das dritte zeigt eine Abweichung, die nur höchst gering ist; die Volumdifferenz für das dritte Paar müsste nämlich, wenn die Beobachtungen exact wären, sehr wenig kleiner sein, als die Volumdifferenz für das zweite Paar; weil die Siedhitze des ersteren weiter von der Temperatur der Messung der Dichtigkeit abliegt. — Diese Betrachtung ist indess subtiler, als die Beobachtungen es sein können; diese können nur bestätigen, dass die Differenzen aller Paare sehr nähe gleich sein müssen; und diess ist bei den drei ersten Paaren der Fall. Das vierte scheint weniger genau beobachtet zu sein. Für die Reihe der Methylverbindungen kann ich die Differenz im Volum nur an Einem Paare prüfen.

		Spec. Gew.	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_4 H_8 O_4$	Essigsäurehydrat	1.063 bei 17° Dumas	60	56.4	24.1
$C_6 H_{12} O_4$	Essigsaures Methyloxyd	0.919 bei 22° Dumas	74	80.5	

Eine Regelmässigkeit kann hier nicht nachgewiesen werden. Aber es ist doch merkwürdig, dass hier die Differenz merklich die Hälfte von derjenigen ist, welche wir zwischen den Aethylverbindungen und ihren Säurehydraten wahrgenommen haben. Der Unterschied in den Elementarbestandtheilen der Säurehydrate bei den Aethylverbindungen ist aber *zwei* Aequivalente Methylen; hier ist er *Ein* Aequivalent Methylen. Wäre diese Differenz bei correspondirenden Abständen von der Siedhitze *genau* die Hälfte von derjenigen bei den Aethylverbindungen, so müsste sie etwas *grösser* als die Hälfte sein, wenn die

Siedhitzedifferenz eines Paars *hier* grösser ist, als bei den Aethylverbindungen; denn die Substanz von *grösserem* Volum wäre hier verhältnissmässig *näher* an ihrer Siedhitze auf ihre Dichtigkeit geprüft; diess ist der Fall; die Siedhitzedifferenz der Paare bei den Methylverbindungen ist 62°, die Siedhitzedifferenz der Paare bei den Aethylverbindungen ist 43°, in der That finden wir die Volumdifferenz des obigen Paars auch etwas grösser als die Hälfte der Volumdifferenz bei jedem Paar der Aethylverbindungen. Es scheint hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass die Elemente des Methylens in den liquiden *Weinätherarten dasselbe* Volum einnehmen, wie in den liquiden *Holzätherarten*; aber auch *dasselbe* Volum wie im Alkohol und Holzgeist, wie das Kohlenoxyd und Hydratwasser in der liquiden Ameisensäure und Essigsäure etc. Im folgenden Paragraphen glaube ich diese Thatsache zur Evidenz bringen zu können.

§. 26.

Machen wir die Voraussetzung, der Aether $= C_8\ H_{20}\ O_2$ enthalte im *flüssigen* Zustand viermal das Volum eines Aequivalents Methylen plus das Volum eines Aequivalents Hydratwasser $= H_4\ O_2$ für correspondirende Abstände von der Siedhitze genommen. Berechnen wir nach *Gay-Lussac's* bekannten Messungen der Contractionen von der Siedhitze ab das Molecularvol. des Aethers für 40° unter seiner Siedhitze; wir finden es $= 99.9$ Wäre die Voraussetzung statthaft, dass die Elemente jedes Aequivalents Methylen und die Elemente des Hydratwassers im Aether das *gleiche* Volum haben, und dass das Volum des Aethers die Summe der Volume seiner Componenten ist, so würde das Volum desselben aus fünf gleichen Componenten-Volumen zusammengesetzt sein. Das Volum eines Aequivalents Methylen oder Hydratwasser bei 40° unter der Siedhitze wäre hiernach $\frac{99.9}{5} = 19.98$. Im §. 20 hatten wir angenommen, der Alkohol $= C_4\ H_{12}\ O_2$ enthalte im flüssigen Zustande das Volum von zwei Aequivalent Methylen + Einem Aequivalent Hydratwasser, er enthalte drei gleiche Componentenvolume. Wir berechneten hieraus für Ein Volum, für das Volum eines Aequivalents Methylen oder Hydratwasser bei 40° unter der Siedhitze das Volum 19.8, also fast *exact* den nämlichen Werth. Aus

der Annahme, dass der Holzgeist *zwei* gleiche Componenten-Volume enthalte, berechneten wir ebendaselbst für Ein Volum 20.0. Für alle Körper, bei welchen sich die Annahme genau prüfen lässt, wird sie daher durch die Erfahrung genau bestätigt. Liegt hierin nicht eine Bestätigung für die Annahme?

Das Volum des Alkohols bei 40° unter seiner Siedhitze fanden wir §. 20 zu 59.4, das des Aethers oben zu 99.9; die Differenz ist 99.9 — 59.4 = 40.5; beide unterscheiden sich aber um die Elemente von zwei Aequivalent Methylen; für Ein Aequivalent Methylen bei 40° unter der Siedhitze berechnet sich hieraus das Volum $\frac{40.5}{2} = 20.2$, also abermal nahe genau derselbe Werth. Die Dichtigkeit des *Ameisenäthers* ist ungefähr bei 40° unter seiner Siedhitze gemessen. Nehmen wir an, der Ameisenäther = $C_6\ H_{12}\ O_4$ enthalte das Volum von Ameisensäurehydrat + 2 Aequivalent Methylen: $C_6\ H_{12}\ O_4 = C_2\ H_4\ O_4 + C_4\ H_8$, wie es aus §. 25 hervorgehen würde. Das Ameisensäurehydrat enthält das Volum von Kohlenoxyd und Wasser: $C_2\ H_4\ O_4 = C_2\ O_2\ .\ H_4\ O_2$; Kohlenoxyd hat aber dasselbe Volum wie Methylen (§. 12), und wie Hydratwasser (§. 20). Das Volum des Ameisenäthers enthält also die Summe von vier gleichen Componentenvolumen. Das Volum des Methylens bei 40° unter der Siedhitze fanden wir = 20.0; das Volum des Ameisenäthers bei 40° unter der Siedhitze wäre hiernach $= 4 \times 20.0 = 80.0$; *Liebig* beobachtete 81.1 bei einer Temperatur, welche nicht *genau* 40° unter der Siedhitze lag. Die Uebereinstimmung kann unerwartet gross genannt werden. Eine ganz ähnliche Betrachtung lässt sich auf alle die im §. 23 und 24 erwähnten zusammengesetzten Aetherarten anwenden.

In der That scheint mir durch das Vorhergehende, wozu sich noch weitere Belege ergeben werden, ausser Zweifel gesetzt, dass alle bisher betrachteten Körper, als Holzgeist, Alkohol, Kartoffelfuselöl, liquide Ameisensäure, Essigsäure, und Valeriansäure, Aether und die oben erwähnten zusammengesetzten Weinäther- und Holzätherarten im flüssigen Zustande die Elemente des Methylens und Kohlenoxyds, so wie auch die Elemente des Wassers stets mit dem *gleichen* Volum enthalten; dass ihre Volume bei correspondirenden Temperaturen im Verhältniss sehr einfacher ganzer Zahlen stehen. Man kann also für diese Körper das Molecu-

larvolum und also auch die Dichtigkeit eines *jeden* für *jede* Temperatur berechnen, dessen Siedhitze und Zusammensetzung man kennt, sobald nur das Molecularvolum oder die Dichtigkeit eines *einzigen* von ihnen für *entsprechende Abstände* von der Siedhitze bekannt ist.

Die nähere Durchführung dieses merkwürdigen Satzes liegt nach den vorausgehenden Beispielen auf platter Hand. Jeder kann sie versuchen; jeder kann aus der beobachteten Dichtigkeit einer der oben erwähnten Substanzen die Dichtigkeiten aller übrigen für entsprechende Temperaturen berechnen, und sehen, ob der berechnete Werth, mit Rücksicht auf den Abstand von der Siedhitze, durch die Beobachtung bestätigt wird; er wird sich überzeugen, dass es der Fall ist. Ich verweile zunächst nicht hierbei, um nicht von dem nächsten Ziele zu weit abzulenken, das ich mir vorgesetzt habe: die Begriffe über die *Constitution* dieser Körper zu entwickeln, soweit uns die Siedhitze dieselben an die Hand gibt.

Nur noch einige Bemerkungen seien mir hier vergönnt.

1) Es folgt daraus, dass die Molecularvolume isomerer Körper jener Gruppe, z. B. des Holzäthers und Alkohols, des Essigsäurehydrats und des ameisensauren Methyloxyds, des Ameisenäthers und des essigsauren Methyloxyds sowohl in Gasform als in flüssiger Form jedesmal bei correspondirenden Temperaturen einander gleich sind; das *Volum* bei correspondirenden Temperaturen giebt also keinen Aufschluss über die Constitution; diesen können wir nur durch eine Eigenschaft erhalten, welche, wie die Siedhitze, mit der Constitution veränderlich ist, und nur in so weit und in so fern sie mit ihr veränderlich ist, können wir einen solchen Aufschluss erhalten.

2) Das Volum des Aequivalents eines der obigen Körper wird durch Combination mit einem der obigen Radicale zu einem neuen Körper, in *Gasform nicht* verändert, im *liquiden Zustand* um einen für das eintretende Radical stets constanten Werth *vergrössert*, wenn die Volume für correspondirende Temperaturen genommen werden. Wir werden im Verfolge dieser Untersuchungen sehen, in wiefern diess Gesetz auch für andere Körperclassen gilt; ob es allgemein ist, oder ob es Ausnahmen von demselben giebt.

3) Das Volum oder die Dichtigkeit im flüssigen Zustande ist fortan auf ganz ähnliche Weise ein Kennzeichen für die

Reinheit der Substanz, für die Richtigkeit der Analyse, wie es die Dampfdichte dieser Körper seit längerer Zeit gewesen ist; das Volum kann unter Umständen sogar eine Controle für die Siedhitze werden, und umgekehrt.

§. 27.

Im §. 23 haben wir gesehen, dass der Aether aus dem Alkohol durch Hinzutritt der Elemente von 2 Aequivalent Methylen unter Erniedrigung der Siedhitze um 43° entsteht. Wäre in der Constitution des Alkohols nichts geändert, und träten jene Elemente als Methylen hinzu, so müsste die Siedhitze des Aethers um $2 \times 19° = 38°$ *höher* liegen, als die des Alkohols, weil durch den Eintritt eines Aequivalents Methylen die Siedhitze um 19° erhöht wird (§. 7). Die Siedhitze des Aethers liegt aber um 43° niedriger, als die Siedhitze des Alkohols; sie sollte nach jener Voraussetzung um 38° höher liegen; sie liegt also um $43° + 38° = 81°$ niedriger, als jene Voraussetzung verlangt. Entweder sind also im Aether die Elemente des Methylens nicht als Methylen im Sinne des §. 7 mit dem Alkohol verbunden, oder wenn diess doch der Fall ist, so sind die Elemente des Alkohols nicht als Alkohol mit dem Methylen zu Aether verbunden.

Was hier vom Aether und Alkohol gesagt ist, gilt ebenso von einer der in §. 23 angeführten zusammengesetzten Aetherarten und dem entsprechenden Säurehydrat. Wäre z. B. der Essigäther = Essigsäurehydrat + 2 Aequivalent Methylen im Sinne des §. 7, so müsste die Siedhitze des Essigäthers um 38° höher liegen, als die Siedhitze des Essigsäure-Hydrats. Sie liegt aber 46° niedriger, also sind entweder die Elemente des Methylens nicht im Sinne des §. 7 mit dem Säurehydrat verbunden, oder es haben die Elemente des Säurehydrats in der zusammengesetzten Aetherart eine Umsetzung erfahren.

Nach §. 24 scheint der Holzäther aus dem Holzgeist durch Eintritt der Elemente von einem Aequivalent Methylen unter Erniedrigung der Siedhitze um 62° zu entstehen. Wären die Elemente des Methylens im Sinne des §. 7 mit dem Holzgeist verbunden, so müsste die Siedhitze des Holzäthers um 19° höher liegen, als die Siedhitze des Holzgeistes; sie liegt aber um 62° niedriger; also um $62° + 19° = 81°$ niedriger, als jene

Voraussetzung mit sich brächte. Entweder ist daher das Methylen nicht im Sinne des §. 7 mit dem Holzgeist zu Holzäther verbunden, oder die Elemente des Holzgeistes haben eine Umsetzung erfahren, indem sie sich mit Methylen zu Holzäther verbanden.

Dasselbe gilt z. B. von dem essigsauren Methyloxyd in Vergleich zu dem Essigsäure-Hydrat. Wäre der zusammengesetzte Holzäther eine Verbindung von Essigsäure-Hydrat mit Methylen im Sinne des §. 7, so müsste die Siedhitze des essigsauren Methyloxyds um 19° höher liegen, als diejenige des Essigsäure-Hydrats; sie liegt aber um 62° niedriger, also um $62° + 19° = 81°$ niedriger, als jene Voraussetzung mit sich brächte.

Der Weinäther entsteht aus dem Weinalkohol, die zusammengesetzten Weinätherarten entstehen aus den Säurehydraten durch Eintritt von *zwei* Aequivalenten Methylen; der Holzäther entsteht aus dem Holzalkohol, die zusammengesetzten Holzätherarten entstehen aus den entsprechenden Säurehydraten durch Eintritt von Einem Aequivalent Methylen; *jedesmal* ist die Siedhitze um circa 81° niedriger, als sie sich berechnet, wenn das zweite Glied jedes Paars aus dem ersten durch Eintritt des Methylens im Sinne des §. 7 hervorgebracht würde; die Ursache dieser Erniedrigung des Siedepunkts ist also *nicht* oder wenigstens nicht *allein* in einer Isomerie des Körpers $C_2 H_4$ mit dem Methylen zu suchen. Läge sie darin, so müsste die Erniedrigung des Siedepunktes unter den berechneten beim Weinäther und den genannten zusammengesetzten Weinätherarten *doppelt* so gross sein, als beim Holzäther und den genannten zusammengesetzten Holzätherarten.

§. 28.

In der That scheinen entsprechende Aethyl- und Methylverbindungen sich ebenso von einander zu unterscheiden, wie Holzgeist und Alkohol, wie diess aus nachfolgender Zusammenstellung der entsprechenden Paare hervorgehen wird.

1.

			Siedhitze	Differenz
$C_4 H_{12} O_2$	4 Vol.	Holzäther	unter 0° Dumas	$> \left(\frac{36°}{2} = 18°\right)$
$C_8 H_{20} O_2$	4 Vol.	Aether	36° Gay-Lussac	

2.

Formel			Siedhitze	Differenz
$C_4\ H_8\ O_4$	4 Vol.	Ameisensaures Methyloxyd	36° bis 38° Dumas u. Peligot	15° bis 17°
$C_6\ H_{12}\ O_4$	4 Vol.	Ameisensaures Aethyloxyd	53° Liebig	

3.

Formel			Siedhitze	Differenz
$C_6\ H_{12}\ O_4$	4 Vol.	Essigsaures Methyloxyd	58° Dumas	16°
$C_8\ H_{16}\ O_4$	4 Vol.	Essigsaures Aethyloxyd	74° Dumas	

4.

Formel			Siedhitze	Differenz
$C_2\ H_8\ S_2$	4 Vol.	Methylsulfhydrat	21° Gregory	15°
$C_4\ H_{12}\ S_2$	4 Vol.	Mercaptan	36° Liebig	

5.

Formel			Siedhitze	Differenz
$C_4\ H_{12}\ S_2$	4 Vol.	Methylsulfid	41° Regnault	$\frac{32^0}{2} = 16^0$
$C_8\ H_{20}\ S_2$	4 Vol.	Aethylsulfid	73° Regnault	

6.

Formel			Siedhitze	Differenz
$C_2\ H_6\ J_2$	4 Vol.	Methyljodid	40° bis 50° Dumas	15° — 25°
$C_4\ H_{10}\ J_2$	4 Vol.	Aethyljodid	65° Gay-Lussac	

Diese Beobachtungen scheinen anzudeuten, dass sich entsprechende Methyl- und Aethylverbindungen nicht völlig eben so von einander unterscheiden, wie Ameisensäure und Essigsäure, nämlich um ein oder zwei Aequivalente Methylen in dem Zustande, in welchem es die Siedhitze eines Körpers, mit dem es eine Verbindung eingeht, um 18° bis 21° erhöht, denn die Siedhitzedifferenz ist fast jedesmal 16° für ein Aequivalent Methylen, statt 18° oder 21°. Wir dürfen diese Differenzen nicht auf Rechnung der Ungenauigkeit der Beobachtungen setzen, so schwie-

rig es auch sein mag, die zusammengesetzten Aetherarten in vollkommener Reinheit darzustellen. Wir dürften diess nur, wenn die Unterschiede bald grösser, bald kleiner als 19° wären, aber sie sind *regelmässig* kleiner, und in der Mehrzahl der Fälle wirklich 15° bis 17°.

Die Voraussetzung, dass sich die zusammengesetzten Aetherarten in Bezug auf ihre Siedhitze ebenso von einander unterscheiden, wie die entsprechenden *Alkohole*, wird jedoch mit sehr grosser Annäherung bestätigt durch den Vergleich der Methyl- und Aethylverbindungen mit den entsprechenden Amylverbindungen; einen Vergleich, welchen *Kopp* pag. 140 seiner „Bemerkungen zur Volumtheorie" (Braunschweig 1844) ebenfalls schon angestellt hat.

1.

Formel	Vol.	Verbindung	Siedhitze.	Differenz.
$C_8 H_{16} O_4$	4 Vol.	Essigsaures Aethyloxyd	74° Dumas	$\frac{51}{3} = 17°$
$C_{14} H_{28} O_4$	4 Vol.	Essigsaures Amyloxyd	125° Cahours	

2.

Formel	Vol.	Verbindung	Siedhitze.	Differenz.
$C_4 H_{10} J_2$	4 Vol.	Aethyljodid	65° Gay-Lussac	$\frac{55}{3} = 18.°3$
$C_{10} H_{22} J_2$	4 Vol.	Amyljodid	120° Cahours	

3.

Formel	Vol.	Verbindung	Siedhitze.	Differenz.
$C_6 H_{12} O_4$	4 Vol.	Essigsaures Methyloxyd	58° Dumas	$\frac{67}{4} = 16°.8$
$C_{14} H_{28} O_4$	4 Vol.	Essigsaures Amyloxyd	125° Cahours	

4.

Formel	Vol.	Verbindung	Siedhitze.	Differenz.
$C_2 H_6 J_2$	4 Vol.	Methyljodid	40° bis 50° Dumas	$\frac{70°-80°}{4} = 17.°5-20°$
$C_{10} H_{22} J_2$	4 Vol.	Amyljodid	120° Cahours	

Auch hier zeigt sich, dass die Erhöhung der Siedhitze für jedes Aequivalent Methylen, welches eintritt; etwas weniger als 18° bis 21° beträgt; sie beträgt 17° bis 18° wie bei den Alkoholen im

§. 7; so gering auch diese Differenz ist, so scheint sie mir doch nicht auf Rechnung von Beobachtungsfehlern gesetzt werden zu dürfen, da sie *regelmässig* ist, und für die Substanz selbst schon einen Fehler in der Siedhitze um 4° bis 8° voraussetzen würde.

Die Beobachtung lehrte, dass sich die Siedhitze der entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen um 15° bis 17°, und die Siedhitze der Methyl- und Amylverbindungen um 4 × 17° bis 4 × 18° unterscheidet. Sehen wir von dieser kleinen Modification, welche die Siedhitzedifferenz zu erleiden scheint, ab, so unterscheiden sich die zusammengesetzten Aetherarten untereinander in der Hauptsache gerade so, wie die entsprechenden Alkohole und Säurehydrate.

Der Alkohol ist Methylen-Holzgeist (§. 18), ebenso ist der Essigäther Methylen-Holzessigäther; das Kartoffelfuselöl ist Tetramethylen-Holzgeist (§. 21.); ebenso ist das essigsaure Amyloxyd Tetramethylen-Holzessigäther und so fort. Jedoch ist die Erhöhung der Siedhitze, welche hier das Methylen erzeugt, nicht *genau* dieselbe, wie in den Säurehydraten; sie ist 16° bis 18° statt 18° bis 21°.

Wir werden später zu einem ganz klaren Begriffe über die Ursache dieses Unterschiedes kommen.

§. 29.

Der Holzäther entsteht nach §. 37 aus dem Holzgeist unter nahe derselben Erniedrigung der Siedhitze unter die berechnete, wie der Aether aus dem Alkohol; von dem eintretenden Methylen kann diese Erniedrigung nach §. 27 nicht abhängen; nach §. 28 unterscheiden sich auch die zusammengesetzten Weinäther- und Holzätherarten ebenso um ein Aequivalent Methylen, wie der Alkohol und Holzgeist. Es können also nur die Elemente des Holzgeistes es sein, welche in den zusammengesetzten Aetherarten in anderer Constitution enthalten sind, als in den entsprechenden Alkoholen. Bezeichnen wir mit $(C_2 H_8 O_2)$ diese Elemente, so ist

1. Holzgeist $= C_2 H_8 O_2 = C_2 H_4 . (H_4 O_2)$
   Holzäther $= C_4 H_{12} O_2 = C_2 H_4 . (C_2 H_8 O_2)$.

2. Alkohol $= C_4 H_{12} O_2 = (C_2 H_4)_2 . (H_4 O_2)$.
   Aether $= C_8 H_{16} O_4 = (C_2 H_4)_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$.

3. { Ameisensäure-Hydrat $= C_2 H_4 O_4 = C_2 O_2 . (H_4 O_2)$.
Ameisens. Methyloxyd $= C_4 H_8 O_4 = C_2 O_2 . (C_2 H_8 O_2)$

4. { Ameisens.-Hydrat $= C_2 H_4 O_4 = C_2 O_2 . (H_4 O_2)$
Ameisens. Aethylox. $= C_6 H_{12} O_4 = C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$

5. { Essigs.-Hydrat $= C_4 H_8 O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (H_4 O_2)$
Essigs. Methylox. $= C_6 H_{12} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_8 O_2)$.

6. { Essigs.-Hydrat $= C_4 H_8 O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (H_4 O_2)$
Essigs.Aethylox. $= C_8 H_{16} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$

und so fort.

Das heisst, jedesmal tritt an die Stelle des eingeklammerten Werthes, des *Hydratwassers*, im ersten Gliede eines Paars der eingeklammerte Werth im zweiten Gliede eines Paars.

Nennen wir vorläufig, um doch einen kurzen Ausdruck zu haben, die Elemente des Holzgeistes in derjenigen Constitution, in welcher sie in den Aetherarten enthalten sind, nennen wir den Körper $C_2 H_8 O_2$, um an seine Verbindungen zu erinnern, *Aetherigen* (den Körper, durch welchen die Aetherarten erzeugt werden), so ist der Inhalt des obigen Schema's in Worten dieser: 1) tritt an die Stelle des Hydratwassers im Holzgeist, ohne dass sich sonst etwas wesentlich ändert, Aetherigen, so entsteht daraus Holzäther; 2) tritt an die Stelle des Hydratwassers eines Säurehydrats, ohne dass sich sonst etwas ändert, Aetherigen, so entsteht daraus die entsprechende zusammengesetzte Holzätherart; 3) tritt an die Stelle des Hydratwassers im Alkohol, ohne dass sich sonst etwas wesentlich ändert, Methylen-Aetherigen, so entsteht daraus Weinäther; 4) tritt an die Stelle des Hydratwassers einer Säure, ohne dass sich sonst etwas ändert, Methylen-Aetherigen, so entsteht daraus die zusammengesetzte Weinätherart und so fort.

Wenn an die Stelle des Hydratwassers, ohne dass sich sonst etwas ändert, *Aetherigen* tritt, so wird die Siedhitze um 62° erniedrigt (§. 24); tritt aber an die Stelle des Hydratwassers, *Methylen-Aetherigen*, so muss die Siedhitze zugleich um 62° erniedrigt und durch den Eintritt von Methylen um 16° bis 18° erhöht werden, sie muss also in der That um 62° weniger 16° bis 18°, also um 44° bis 46° erniedrigt werden. Genau diess ist es, was wir im §. 23 gesehen haben; die Siedhitze

einer zusammengesetzten Weinätherart liegt um 43° bis 46° niedriger, als die Siedhitze des entsprechenden Säurehydrats. Unsere Annahme wird daher hier durch die Erfahrung vollkommen bestätigt.

Würde an die Stelle des Hydratwassers in einem Säurehydrat, ohne dass sich sonst etwas ändert, Tetramethylen-Aetherigen treten, so müsste die Siedhitze zugleich um 62° erniedrigt, und um 4 Mal 16° bis 18° = 64° bis 72° erhöht werden, sie müsste also in der That um 64° bis 72° weniger 62°, das ist um 2° bis 10° erhöht werden. Diess ist der Fall bei den zusammengesetzten Amylätherarten:

Essigsäurehydrat $= C_4\ H_8\ O_4 = C_2\ H_4 \,.\, C_2\ O_2 \,.\, (H_4\ O_2)$.
Essigs.-Amyloxyd $= C_{14}\ H_{28}\ O_4 = C_2\ H_4 \,.\, C_2\ O_2 \,.\, ((C_2\ H_4)_4 \,.\, (C_2\ H_8\ O_2))$.

Essigsäurehydrat siedet bei 120° Dumas.

Essigsaures Amyloxyd siedet bei 125° Cahours.

Die Rechnung würde verlangen 122° bis 130° für die Siedhitze des letzteren. Die Uebereinstimmung ist vollkommen.

Ich glaube hierdurch gezeigt zu haben, dass das *Aetherigen*, eine dem Holzgeist isomere Substanz, in allen obigen Aetherarten in gleicher Weise enthalten ist; dass man die Entstehung der Aetherarten aus den entsprechenden Alkoholen oder Säurehydraten erklären kann, indem man annimmt, dass Aetherigen oder eine Verbindung des Aetherigens mit Methylen an die Stelle des Hydratwassers des Alkohols oder der Säure tritt, und dass mit dieser Annahme die beobachtete Siedhitze dieser Körper in genügender Uebereinstimmung steht. Das Methylen erhöht jedoch die Siedhitze in diesen Verbindungen um 16° bis 18°, statt wie in den Säurehydraten um 18° bis 21°.

Den Holzgeist konnten wir betrachten als Methylen-Hydrat (§. 17); es entsteht nun die Frage, welche Ansicht über die Constitution des Aetherigens, das dem Holzgeist isomer ist, hat am meisten Wahrscheinlichkeit für sich? Welche Begriffe von der Constitution des Aetherigens giebt uns die Siedhitze an die Hand? Die Beantwortung dieser Frage wird erst im späteren Verlaufe dieser Untersuchungen möglich.

§. 30.

Ich habe im §. 25 einige Säurehydrate und die entsprechenden zusammengesetzten Aetherarten zusammengestellt und in Bezug auf ihre Siedhitzedifferenz verglichen. Ich habe in jene Zusammenstellung mehrere Säurehydrate und ihre Aetherverbindungen, deren Zusammensetzung mit Sicherheit ermittelt ist und deren Siedhitze beobachtet wurde, nicht mit aufgenommen; ich muss diess rechtfertigen.

Nach dem Vorhergehenden entsteht eine zusammengesetzte Weinätherart aus dem entsprechenden Säurehydrat, indem Methylen-Aetherigen an die Stelle des Hydratwassers der Säure tritt. Soll die Siedhitzedifferenz zwischen der Säure und ihrer Verbindung mit Aether constant sein, so müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: 1) es muss das Methylen-Aetherigen auf dieselbe Weise und in demselben Molecularzustand in allen zusammengesetzten Aetherarten an die Stelle des Hydratwassers der Säure treten, welche mit in die Vergleichung gezogen werden; und 2) es muss das *Hydratwasser* in allen Säurehydraten in gleichem Molecularzustand enthalten sein, welche mit in den Vergleich gezogen werden. Dass das zweite der Fall ist, habe ich für die liquide Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure nachgewiesen, daher konnte ich diese mit in den Vergleich ziehen; dass das erste *nicht* der Fall ist beim *Oxaläther* und *Bernsteinäther*, dass es in keiner Weise der Fall ist beim *Benzoëäther*, glaube ich durch gute Gründe in den nachfolgenden Paragraphen zeigen zu können.

§. 31.

Kohlensäureverbindungen.

Ueber die Constitution der im vorigen Paragraphen genannten Aetherarten und ihrer entsprechenden Säuren hat mir eine Regelmässigkeit in der Siedhitze, die ich aufgefunden habe, einen unerwarteten Aufschluss gegeben, nämlich eine Regelmässigkeit für die Fälle, in welchen sich Kohlensäure $= C_2 O_4$ mit anderen Substanzen verbindet. Ich muss diese daher hier zuerst mittheilen:

1.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_8\ H_{20}\ O_2$	4 Vol.	Aether	36° Gay-Lussac	90°
$C_{10}\ H_{20}\ O_6$	4 Vol.	Kohlensäureäther	125° bis 126° Ettling.	

2.

$C_{14}\ H_{28}\ O_4$	4 Vol.	Essigsaures Amyloxyd	125° Cahours	89°
$C_{16}\ H_{28}\ O_8$	4 Vol.	Bernsteinsaures Aethyloxyd	214° d'Arcet	

3.

$C_{14}\ H_{16}$	4 Vol.	Retinnaphtha oder Benzoën	108° Déville und Walter	90°
$C_{16}\ H_{16}\ O_4$	4 Vol.	Benzoësaures Methyloxyd	198.°5 Dumas und Peligot	

4.

$C_{12}\ H_{24}$	4 Vol.	Oleën	55° Frémy	$\frac{181°}{2} = 90°$
$C_{16}\ H_{24}\ O_8$	?	Aconitäther	236° Crasso	

So unerwartet diese Regelmässigkeit auf den ersten Anblick erscheint, so überraschend ist jedoch auch die Einfachheit der Begriffe über die Constitution der betreffenden Substanzen, zu welchen sie führt.

Zunächst ersehen wir hieraus, dass durch den Eintritt eines Aequivalents Kohlensäure $= C_2\ O_4$ die Siedhitze obiger Substanzen um 90° erhöht wird. Dass das vierte Paar streng genommen wohl nicht hierher gehört, wird sich in der Folge von selbst herausstellen.

§. 32.

Bernsteinäther, Kohlensäureäther und Oxaläther und ihre Säuren.

Nach §. 29 ist der Holzessigäther = Methylen-Kohlenoxyd-Aetherigen; und nach §. 28 ist das essigsaure Amyloxyd Te-

tramethylen-Holzessigäther; das essigsaure Amyloxyd ist daher Methylen-Kohlenoxyd mit Tetramethylen-Aetherigen, oder $C_{14} H_{28} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . ((C_2 H_4)_4 . C_2 H_8 O_2)$ und entsteht aus dem Essigsäure-Hydrat, indem Tetramethylen-Aetherigen an die Stelle des Hydratwassers der Säure tritt.

Nach §. 31 ist nun bernsteinsaures Aethyloxyd = essigsaurem Amyloxyd in Verbindung mit Kohlensäure.

Da sich nun der Aethyläther des erstern vom Amyläther des zweiten um 3 Aequivalent Methylen unterscheidet (§. 28), so muss, wenn obige Relation möglich sein soll, der Theil der Bernsteinsäure, welcher in die erste Aetherart eingeht, sich von dem Theil der Essigsäure, welcher in die zweite eingeht, in verkehrtem Sinn um 3 Aequivalent Methylen unterscheiden, und noch um ein Aequivalent Kohlensäure dazu. Es ist daher:

Essigsaures Amyloxyd:

$$= C_{14} H_{28} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . ((C_2 H_4)_4 . C_2 H_8 O_2)$$

Bernsteinsaures Aethyloxyd:

$$= C_{16} H_{28} O_8 = (C_2 H_4)_4 . C_2 O_2 . C_2 O_4 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2).$$

Hiernach wären $(C_2 H_4)_4 . C_2 O_2 . C_2 O_4$ Componenten der Bernsteinsäure; aber das Bernsteinsäure-Hydrat ist = $C_8 H_{12} O_8$, und obige Componenten oder $(C_2 H_4)_4 . C_2 O_2 . C_2 O_4$ geben $C_{12} H_{16} O_6$, das ist den Elementen nach um $C_4 H_4$ zu viel und um O_2 zu wenig, oder um $C_4 H_8$ zu viel und um $H_4 O_2$ zu wenig. Wenn daher das obige auch die Constitution des Bernsteinäthers richtig darstellen sollte, so entstünde derselbe doch nicht aus der Bernsteinsäure durch Substitution von Methylen-Aetherigen für Hydratwasser, wie die bisher betrachteten Aetherarten aus ihren Säurehydraten; sondern wir müssten in obigem Ausdruck von den angenommenen Componenten der Bernsteinsäure $(C_2 H_4)_2$ wegnehmen, um ihre wirklichen Componenten ohne das Hydratwasser zu erhalten und dann müsste $(C_2 H_4)_2$ zu dem Körper hinzugefügt werden, welcher an die Stelle des Hydratwassers der Säure tritt. Durch andere Relationen wird diese Ansicht vollkommen bestätigt.

Im §. 9, in welchem ich die Kohlenoxydverbindungen darstelle, haben wir gesehen, dass der Oxaläther aus dem Kohlensäureäther durch Verbindung desselben mit Kohlenoxyd entsteht. Aus §. 31 sehen wir, dass der Kohlensäureäther sich betrachten lässt als eine Verbindung von Aether mit Kohlen-

säure: $C_{10} H_{20} O_6 = ((C_2 H_4)_3 . C_2 H_8 O_2) . C_2 O_4$; der Oxaläther ist sonach ganz entsprechend eine Verbindung von Aether mit Kohlenoxyd-Kohlensäure, oder $C_{12} H_{20} O_8 = ((C_2 H_4)_3 . C_2 H_8 O_2) . C_2 O_2 . C_2 O_4$. Berechnet man die Siedhitze des Oxaläthers nach dieser Ansicht von seiner Constitution, so findet man: Siedhitze des Aethers = 36°, dazu für das Kohlenoxyd 58°, für die Kohlensäure 90°; also Siedhitze des Oxaläthers = 36° + 58° + 90° = 184°; beobachtet ist 183° bis 184°.

Nun unterscheidet sich Oxaläther und Bernsteinäther genau um zwei Aequivalent Methylen den Elementarbestandtheilen nach, und um 2 × 16° bis 2 × 21° der Siedhitze nach; im §. 7 und 28 haben wir aber gesehen, dass das Methylen die Siedhitze um 16° bis 21° erhöht.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_{12} H_{20} O_8$	4 Vol.	Oxaläther	183°—184° Dumas	30° bis 31°
$C_{16} H_{28} O_8$	4 Vol.	Bernsteinäther	214° d'Arcet	

Der Bernsteinäther lässt sich daher betrachten als Bimethylen-Oxaläther.

Oxaläther = $C_{12} H_{20} O_8$ war $= ((C_2 H_4)_3 . C_2 H_8 O_2) C_2 O_2 . C_2 O_4$.

Bernsteinäther = $C_{16} H_{28} O_8$ ist $= ((C_2 H_4)_3 . C_2 H_3 O_2) . (C_2 H_4)_2 . C_2 O_2 . C_2 O_4$.

Vergleichen wir hiernach die Elemente, womit der *Aether* im Bernsteinäther verbunden ist, mit dem Bernsteinsäurehydrat, so finden wir:

Der Aether ist im Bernsteinäther verbunden mit $(C_2 H_4)_2 . C_2 O_2 . C_2 O_4 = C_8 H_8 O_6$; das Bernsteinsäurehydrat ist $= C_8 H_{12} O_8$; das Bernsteinsäurehydrat unterscheidet sich also in der That von jenen Elementen um die Elemente eines Aequivalents Wasser.

Der *Bernsteinäther* entsteht daher aus der *Bernsteinsäure*, indem *Aether*, das ist *Trimethylen*-Aetherigen $= (C_2 H_4)_3 . C_2 H_8 O_2$ an die Stelle des Hydratwassers der Säure tritt; während die Atherarten, die wir bisher kennen gelernt haben, aus ihren Säurehydraten entstehen, indem Methylen-Aetheri-

gen $= C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2$ an die Stelle des Hydratwassers der Säure tritt.

Dasselbe gilt vom *Oxaläther* und der *Oxalsäure*. Das Hydrat der Oxalsäure ist $C_2 O_2 . C_2 O_4 . H_4 O_2 = C_4 H_4 O_8$. Im Oxaläther ist, wie wir vorhin gesehen haben, der *Aether* mit $C_2 O_2 . C_4 O_4$ verbunden, wie im Kohlensäureäther mit $C_2 O_4$. Setzen wir *Aether*, oder Trimethylen-Aetherigen an die Stelle des Hydratwassers der Oxalsäure, so erhalten wir genau die Constitution des Oxaläthers, die wir oben aus seinem Verhältniss zum Kohlensäureäther abgeleitet haben.

§. 33.

Diese Ansicht von der Constitution des Oxaläthers und Bernsteinäthers, und von der Art, wie sie aus ihren Säurehydraten entstehen, ist auch für den Bernsteinäther einer Controle durch die Siedhitze fähig.

Wir haben §. 24 gesehen, dass die Siedhitze um 62° bis 63° erniedrigt wird, wenn Aetherigen $= C_4 H_8 O_2$ an die Stelle des Hydratwassers einer Säure tritt; und §. 23 haben wir gesehen, dass die Siedhitze um 62° bis 63° erniedrigt und zugleich um 16° bis 18° erhöht, also um 44° bis 47° erniedrigt wird, wenn *Methylen-Aetherigen* $= C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2$ an die Stelle des Hydratwassers einer Säure tritt. Die Siedhitze muss daher um 62° bis 63° erniedrigt, und zugleich um *3 mal* 16° bis 3 mal 18° = 48° bis 54° erhöht, sie muss daher um 8° bis 15° *erniedrigt* werden, wenn Trimethylen-Aetherigen $= (C_2 H_4)_3 . C_2 H_8 O_2$ an die Stelle des Hydratwassers einer Säure tritt, und wenn überdiess das Hydratwasser der Säure dieselbe Constitution hat wie in der liquiden Essigsäure, Ameisensäure und so fort. Diess wird für die Bernsteinsäure vollkommen bestätigt.

Das Bernsteinsäurehydrat siedet nach d'*Arcet* bei 235°; der Bernsteinäther siedet nach d'*Arcet* bei 214°, die Differenz ist 21°, das ist vorläufig genügend mit der Rechnung übereinstimmend, welche 8° bis 15° verlangt. Später werden wir einsehen lernen, warum die Differenz etwas mehr beträgt.

Das Ameisensäurehydrat war Kohlenoxydhydrat $= C_2 O_2 . H_4 O_2$; suchen wir daraus die ideale Siedhitze des Körpers $H_4 O_2$, wenn er für sich gerade so existirte, wie er im Ameisensäurehydrat enthalten ist. Da das Kohlenoxyd die Siedhitze um 58° erhöht, und die Siedhitze der Verbindung 100° ist, so

wäre die ideale Siedhitze von $H_4 O_2$ offenbar 100°—58° = 42°; derselbe Werth leitet sich auf ähnliche Weise aus dem Essigsäurehydrat ab. Berechnen wir hiernach die Siedhitze des Bernsteinsäure-Hydrats, nach der Annahme, dass dasselbe $(C_2 H_4)_2 . C_2 O_2 . C_2 O_4 . H_4 O_2$, oder Bimethylen-Oxalsäure sei; so finden wir (für das Hydratwasser die ideale Siedhitze 42° vorausgesetzt) 42° + 58° + 90° + 2 × 16° bis 2 × 21° = 222° bis 232°; *d'Arcet* beobachtete 235°; unsere Voraussetzung ist also in vollkommener Uebereinstimmung mit der Beobachtung; um so mehr, als wir später sehen werden, dass das Methylen, als Component der Säuren, wie hier in der Bernsteinsäure, die Siedhitze wirklich um 21° erhöht und also die berechnete Siedhitze des Bernsteinsäue-Hydrats 232° beträgt.

Berechnen wir ebenso die Siedhitze des Bernsteinäthers, indem wir vom Aether ausgehen. Der Aether siedet bei 36°; dazu 58° für das Kohlenoxyd, 90° für die Kohlensäure und 2 × 16° bis 2 × 21° für das Methylen, giebt 36° + 58° + 90° + (32° bis 42°) = 216° bis 226°; *d'Arcet* beobachtete 214°. Die Analogie des Kohlensäureäthers und Oxaläthers mit der vorausgesetzten Constitution des Bernsteinäthers, und die vollkommene Uebereinstimmung der beobachteten Siedhitze des Bernsteinsäure-Hydrats mit der berechneten verleiht dieser Ansicht von der Constitution des Bernsteinäthers viele Wahrscheinlichkeit.

Die Resultate vorstehender Betrachtungen scheinen mir zu seyn:

1) der Kohlensäure-Aether, Oxaläther und Bernsteinäther bilden eine eigene Gruppe, in welcher der Aether selbst mit der wasserfreien Säure unmittelbar verbunden ist;

2) der Oxalweinäther und Bernsteinweinäther entstehen aus ihren respectiven Säurehydraten, indem Weinäther oder Trimethylen-Aetherigen an die Stelle des Hydratwassers der Säure tritt, während der Ameisenweinäther, Essigweinäther und Valerianweinäther aus ihren Säurehydraten entstehen, indem Methylen-Aetherigen an die Stelle des Hydratwassers der Säure tritt.

3) Der Oxalholzäther und Bernsteinholzäther entstehen aus ihren Säurehydraten, indem Holzäther, das ist Methylen-Aetherigen an die Stelle des Hydratwassers der Säure tritt, während der Essigholzäther, der Ameisenholzäther aus ihren Säure-

Hydraten entstehen, indem Aetherigen an die Stelle des Hydratwassers der Säure tritt.

4) Man glaubte bisher dreierlei zusammengesetzte Aetherarten zu kennen: *a.* die sogenannten Holzätherarten, in welchen Aetherigen $= C_2 H_8 O_2$ die Stelle des Hydratwassers der Säure vertritt. *b.* Die sogenannten Weinätherarten, in welchen Methylen-Aetherigen $= C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2$ die Stelle des Hydratwassers der Säure vertritt; und *c.* die sogenannten Amyl-Aetherarten, in welchen Tetramethylen-Aetherigen $= (C_2 H_4)_4 . C_2 H_8 O_2$ die Stelle des Hydratwassers der Säure vertritt.

Aus dem Vorstehenden scheint mir hervorzugehen, dass es eine vierte Klasse von Aetherarten giebt, wie der Oxaläther und Bernsteinäther, und wenn man will, auch der Kohlensäureäther, in welchen Trimethylen-Aetherigen $= (C_2 H_4)_3 . C_2 H_8 O_2$ die Stelle des Hydratwassers der Säure vertritt.

§. 34.

Isomere Substanzen haben ungleiche Siedhitze.

Im §. 28 haben wir gesehen, dass das Methylen als constituirender Bestandtheil der zusammengesetzten Aetherarten die Siedhitze um eben so viel zu erhöhen scheint, als in den Alkoholen, um weniger, als den diesen entsprechenden Säurehydraten. Streng genommen ist die Erhöhung der Siedhitze durch Eintritt eines Aequivalents Methylen nicht *constant.* Schon die Tafel der Methylenverbindungen im §. 7 weist unmittelbar hierauf hin. Wir finden dort die Erhöhung der Siedhitze durch Eintritt eines Aequivalents Methylen, wie es scheint, regelmässig schwankend zwischen 18° und 21°. Als Bestandtheil der Säuren scheint es die Siedhitze um 21° zu erhöhen, als Bestandtheil der Alkohole um 18°. Der Vergleich der Methyl- und Aethylverbingen mit den entsprechenden Amylverbindungen gab uns §. 28 regelmässig eine Siedhitzedifferenz von 17° bis 18° für ein Aequivalent Methylen. Der Vergleich mehrerer entsprechender Methyl- und Aethylverbindungen untereinander ergab uns ebendaselbst eine regelmässige Differenz von 16° bis 17° für ein Aequivalent Methylen.

Es geht, wie mir scheint, hieraus hervor, dass die Erhöhung der Siedhitze nicht genau stets gleich viel Grade beträgt, wenn das Methylen sich mit verschiedenen Substanzen verbindet, sondern dass diese Erhöhung bald 21°, bald 16° bis 18° oder 17° beträgt.

Abgesehen davon, dass durch diese Thatsache, die mir kaum zu bezweifeln scheint, die Aussicht auf noch viel durchgreifendere Analogien in der Constitution der flüchtigen organischen Substanzen eröffnet wird, als wir sie auf dem bisherigen Wege finden konnten, geht hieraus ein Resultat hervor, welches mir für diese ganze Untersuchung von fundamentaler Wichtigkeit scheint.

Betrachten wir zwei isomere Körper, welche aus den nämlichen Componenten zusammengesetzt sind; z. B. das *essigsaure Methyloxyd* und *ameisensaure Aethyloxyd*, den Essigholzäther und Ameisenweinäther.

Die Constitution dieser Verbindungen fanden wir §. 29, wie folgt:

Essigholzäther $= C_6 H_{12} O_4$ war $= C_2 H_4 . C_2O_2 . (C_2H_8O_2)$.
Ameisenweinäther $= C_6 H_{12} O_4$ war $= C_2 O_2 . (C_2H_4 . C_2H_8O_2)$.

Beide enthalten die *gleichen* Componenten in *derselben* Anzahl; sie unterscheiden sich so, dass der Essigholzäther ein Aequivalent Methylen als Bestandtheil der *Säure mehr* enthält, als der Ameisenweinäther, und ein Aequivalent Methylen als Bestandtheil des Aethers *weniger*. Würde die Siedhitze um genau gleich viel Grade erhöht, ob das Methylen nun Component der Säure, oder ob es Component des Aethers wäre, so müsste die Siedhitze beider Substanzen vollkommen gleich sein. Die Siedhitze könnte uns dann durchaus nichts lehren über die *nächsten* Componenten dieser Substanzen; wir könnten nur ihre entfernteren durch sie erfahren; die Siedhitze wäre *unzureichend* zur Erklärung der Constitution der flüchtigen Verbindungen. Schon in meiner mehr erwähnten Schrift „die Molecularvolume etc.“ habe ich pag. 151 mit Recht bezweifelt, dass isomere und chemisch verschiedene Substanzen, deren Dämpfe gleiche Dichte haben, identische Flüssigkeiten von gleichen physischen Eigenschaften sein können. Es ist auch nicht der Fall.

Ameisensäurehydrat $= C_2 H_4 O_4 = C_2 O_2 H_4 O_2$, siedet bei 100° *Bineau*, bei 98°.5 *Liebig.*

Essigsäurehydrat $= C_4 H_8 O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . H_4 O_2$ siedet bei 120° *Dumas.*

Beide Säuren unterscheiden sich um ein Aequivalent Methylen, ihre Siedhitze differirt um 20° bis 21°.5.

Ameisenäther $= C_6 H_{12} O_4 = C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$ siedet bei 53° *Liebig.*

Essigäther $= C_8 H_{16} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$ siedet bei 74° *Dumas.*

Beide Aetherarten unterscheiden sich abermals um ein Aequivalent Methylen als Component der Säure, ihre Siedhitzedifferenz ist genau derjenigen der Säuren gleich; sie ist 21°.

Ameisenholzäther $= C_4 H_8 O_4 = C_2 O_2 . (C_2 H_8 O_2)$ siedet bei 36° bis 38° *Dumas* und *Peligot.*

Essigholzäther $= C_6 H_{12} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_8 O_2)$ siedet bei 58° *Dumas.*

Beide unterscheiden sich ebenso wie die vorhergehenden Paare um ein Aequivalent Methylen als Component der Säure; ihre Siedhitze differirt um 20° bis 22°, genau eben so viel, als die Siedhitze der vorhergehenden Paare.

Die Siedhitzedifferenz 21° für das Methylen als Component der Säure, folgt §. 7 auch aus dem Valerianäther in Vergleich mit dem Ameisenäther und Essigäther.

Aus §. 28 folgt hingegen, dass die Siedhitze-Erhöhung für ein Aequivalent Methylen als Component des *Aethers* in den zusammengesetzten Aetherarten nur 16° bis 18°, im Mittel 17° beträgt.

Vergleichen wir den Ameisen-Weinäther und Ameisen-Holzäther; sie unterscheiden sich um ein Aequivalent Methylen als Component des Aethers:

Ameisen-Holzäther $= C_4 H_8 O_4 = C_2 O_2 . (C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 36° bis 38° *Dumas* und *Peligot.*

Ameisen-Weinäther $= C_6 H_{12} O_4 = C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 53° *Liebig.*

Ihre Siedhitzedifferenz beträgt 15° bis 17°. Ebenso unterscheiden sich Essig-Holzäther und Essig-Weinäther:

Essig-Holzäther $= C_6 H_{12} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 58° *Dumas.*

Essig-Weinäther $= C_8 H_{16} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 74° *Dumas.*

Ihre Siedhitze differirt abermals um 16°.

Vergleichen wir nun den Essig-Holzäther mit dem Ameisen-Weinäther, so wird die Siedhitze des ersteren um 21° höher liegen müssen, als die Siedhitze des letzteren, weil die Säure des ersteren eine Combination der Säure des letzteren mit einem Aequivalent Methylen ist; zugleich wird aber auch die Siedhitze des ersteren um 17° niedriger liegen müssen, als die Siedhitze des zweiten, weil der Aether des letzteren eine Combination des Aethers der ersteren mit einem Aequivalent Methylen ist; die Siedhitze des Essig-Holzäthers wird also um 21° weniger 17°, d. i. um 4° höher liegen müssen, als die Siedhitze des Ameisen-Weinäthers.

Diess ist in der That der Fall:

Essigholzäther $= C_6 H_{12} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 58° *Dumas.*

Ameisenweinäther $= C_6 H_{12} O_4 = C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$, siedet bis 53° *Liebig.*

Die Differenz ihrer Siedhitze ist 5°, *genau,* wie es die Rechnung verlangt. Eine Bestätigung dieser Ansicht liefert der Vergleich des *Valerianäthers* und des *essigsauren Amyloxyds.* Beide sind isomer und enthalten wie es scheint die nämlichen entfernteren Componenten; aber sie unterscheiden sich in ihrer Siedhitze fast genau so wie es die Rechnung verlangt.

Essigäther $= C_8 H_{16} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 74° *Dumas.*

Valerianäther $= C_{14} H_{28} O_4 = (C_2 H_4)_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 134° *Otto.*

Beide unterscheiden sich um 3 Aequivalente Methylen, als Componenten ihrer *Säuren;* ihre Siedhitze muss sich daher um $3 \times 21° = 63°$ unterscheiden. Die Beobachtung liefert die Differenz 60°.

Essigäther und essigsaures Amyloxyd unterscheiden sich auch um 3 Aequivalente Methylen, aber als Componenten des *Aethers;* ihre Siedhitze muss daher um $3 \times 17°$, d. i. um 51° differiren.

Essigäther = $C_8 H_{16} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 74° *Dumas.*

Essigsaures Amyloxyd = $C_{14} H_{28} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . ((C_2 H_4)_4 . C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 125° *Cahours.*

Ihre Siedhitze differirt um 51°, d. i. genau der berechnete Werth. Folglich *muss* die Siedhitze des Valerianäthers von der des essigsauren Amyloxyds sich um 63° weniger 51°; das ist um 12° unterschieden.

Valerianäther = $C_{14} H_{28} O_4 = (C_2 H_4)_4 . (C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 134° *Otto.*

Essigsaures Amyloxyd = $C_{14} H_{28} O_4 = C_2 H_4 . C_2 O_2 . ((C_2 H_4)_4 . C_2 H_8 O_2)$, siedet bei 125° *Cahours.*

Die beobachtete Siedhitzedifferenz ist 9°, sehr nahe mit der Rechnung übereinstimmend.

Diese Substanzen, obwohl isomer, und, wie es bisher schien, aus denselben zusammengesetzen Radicalen zusammengesetzt, haben daher nothwendig eine verschiedene Siedhitze, weil das Methylen in verschiedenen Zuständen in denselben enthalten ist.

Die sichere Kenntniss der *Siedhitze,* der *Dampfdichte,* oder des *Aequivalents,* und der Elementarzusammensetzung oder relativen Atomzahl der Elemente einer Substanz scheint mir daher hinreichend, die Constitution derselben zu ermitteln. Die Aequivalente aller bisher betrachteten Substanzen sind auf 4 Volum in Gasform bezogen. Ist daher die Dampfdichte und die relative Atomzahl der Elemente einer Substanz bekannt, so kennt man auch ihr Aequivalent. Aus diesen Daten aber und aus der Siedhitze haben wir über die Constitution aller bisher besprochenen Substanzen sehr bestimmte, und in höchst einfachem Zusammenhang stehende Begriffe abzuleiten vermocht.

Ich darf mir hier eine Bemerkung in Betreff der Arbeiten *Kopp's* erlauben. Wir haben nun gesehen, dass die Siedhitze bisher sogenannter analoger Verbindungen nicht constant um gleich viel Grade differirt; dass die Siedhitzedifferenz der entsprechenden sogenannten Methyl- und Aethylverbindungen veränderlich ist, dass sie entweder 17° oder 21° beträgt. Indem *Kopp* dieselben zusammenstellt (man vergleiche §. 1) findet er sie *constant,* und den Mangel an Constanz schreibt er unbedenklich der Unsicherheit der Beobachtungen zu.

Wir haben oben gesehen, dass der Bernsteinäther aus der Bernsteinsäure auf ganz andere Weise entsteht, als z. B. der Essigäther aus der Essigsäure. Wir haben gesehen, dass die beobachtete Siedhitze des Bernsteinäthers von derjenigen des Bernsteinsäure-Hydrats fast genau so viel differirt, als die Theorie verlangt, nach der Beobachtung um 21°, während die Siedhitze des Ameisenäthers und Essigäthers von ihren entsprechenden Säurehydraten sich um 46° unterscheidet. Wir werden ferner sehen, dass die Benzoëätherarten zu ihrem Säurehydrat in ganz anderer Beziehung stehen, als z. B. der Essigäther zum Essigsäurehydrat, dass hier nicht die nämliche Siedhitzedifferenz statt finden *kann*. *Kopp* hat (man vergleiche §. 1) keinen Anstand genommen, die Siedhitzedifferenz zwischen Bernsteinäther und Bernsteinsäure-Hydrat und ebenso Benzoëäther und Benzoësäure-Hydrat für eben so gross zu halten, als zwischen Essigäther und Essigsäure-Hydrat, obwohl daran für das erstere Paar nicht weniger als 25° fehlen; für das letztere 10° bei dem Benzoëweinäther, und 16° bei dem Benzoëholzäther in Vergleich zu Essigholzäther und Essigsäurehydrat. „Die genauer untersuchten Verbindungen," bemerkt er zu seiner Zusammenstellung, „geben beinahe genau übereinstimmende Resultate; die weniger genau erforschten ergeben Differenzen, welche nicht mehr abweichen, als Versuchsfehlern und der Unsicherheit der Siedepunktsbestimmung in so hohen Temperaturen zuzuschreiben ist." Wir werden im Gegentheil sehen, dass die Siedhitze der genannten Substanzen vollkommen ebenso genau bestimmt ist, als die der Alkohole z. B. und der ihnen entsprechenden Säurehydrate.

Es ist keine Kunst, einem Vorgänger Fehler nachzuweisen, wenn man in der Sache selbst *weiter* gekommen ist. Nicht desshalb also mache ich diese Bemerkung, sondern um daran zu erinnern, wie vorsichtig man sein muss, Beobachtungen für unsicher und ungenau auszugeben, die ihre Mängel nicht an der Stirne tragen; wie vorsichtig man sein muss in der Wahl von *Mittelzahlen*, statt sich an die durch die Beobachtungen gegebenen *Grenzwerthe* zu halten. Ich berufe mich bei dieser Veranlassung auf das, was ich bei mehrfachen ähnlichen Gelegenheiten in meiner Schrift „die Molecularvolume der chemischen Verbindungen" in diesem Betreff gesagt habe.

Kehren wir nun zu unsern Betrachtungen zurück, so sehen

wir, dass das *Methylen* in zwei verschiedenen Zuständen mit den Körpern verbunden vorkömmt; in dem einen derselben erhöht es die Siedhitze um 21°, in dem andern um 17°. Um diese Unterschiede ohne Weitläufigkeit in Worten bezeichnen zu können, muss man für beide Zustände einen Namen haben. Ich werde daher das Radical $C_2 H_4$ von nun an *Methylen* nennen, wenn es die Siedhitze um 21° erhöht, und das mit ihm isomere Radical $C_2 H_4$, welches die Siedhitze um 17° erhöht, werde ich *Elayl* nennen, da dieser Name für die Verbindung $C_2 H_4$ schon eingebürgert ist. — Das Ameisensäure-Hydrat, das Essigsäure-Hydrat, das Bernsteinsäure-Hydrat sind daher *Methylen-Verbindungen,* als welche wir sie schon früher bezeichnet haben; hingegen der Holzgeist, der Alkohol, das Kartoffelfuselöl etc. sind *Elaylverbindungen*; wir müssen daher die bisher für die Constitution dieser Substanzen gebrauchten Namen nunmehr ändern. Der Holzgeist ist Elayl-Hydrat, der Alkohol ist Biëlayl-Hydrat; das Kartoffelfuselöl wäre Pentaëlayl-Hydrat, wenn es den beiden anderen Alkoholen vollkommen parallel gienge. Allein die beobachtete Siedhitze desselben stimmt mit dieser Ansicht nicht überein; sie müsste um $3 \times 17° = 51°$ höher liegen, als die Siedhitze des Alkohols; das Kartoffelfuselöl müsste bei $78° + 51° = 129°$ sieden; es ist aber beobachtet 132° (*Cahours*). Nichts, gar nichts berechtigt uns, bei dieser Beobachtung einen Fehler von 4° vorzuaussetzen; sie wird aber vollkommen erklärt, wenn man annimmt, das Kartoffelfuselöl enthalte ein Aequivalent Methylen, und vier Aequivalent Elayl; die aus dem Alkohol berechnete Siedhitze ist dann genau die beobachtete, nämlich 132°. Hiernach müssen wir das Kartoffelfuselöl betrachten als Methylen-Tetraëlayl-Hydrat.

Solche gemischte Methylen- und Elaylverbindungen sind, wie wir sehen werden, etwas ganz häufiges; durch ihre Anerkennung kömmt auf einmal Licht in eine Masse bis dahin unerklärlicher Beobachtungen. Ebenso häufig scheint die *Umsetzung* des Methylens in Elayl und umgekehrt, besonders unter Mitwirkung von Contactsubstanzen. Ich werde eine solche theilweise Umsetzung des Elayls des Alkohols in Methylen später beim Aether nachweisen können. Hier kann ich schon darauf aufmerksam machen, dass sie statt zu finden scheint bei der Bildung des Valerianäthers aus dem Valeriansäure-

Hydrat. Wenn die beobachtete Siedhitze des Valeriansäure-Hydrats und des Valerian-Aethers richtig ist, und es ist kein Grund, daran zu zweifeln, so ist in dem letzteren Ein Aequivalent Elayl des Säure-Hydrats in Methylen umgesetzt. Man sieht dann ein, warum die Siedhitze des Valeriansäure-Hydrats und Valerian-Aethers (das erstere siedet bei 175°, der letztere bei 134°) nur um 41° differirt, während die Siedhitze von Essigsäure-Hydrat und Essigäther um 46° differirt. (Man vergleiche §. 23). Das Valeriansäure-Hydrat selbst ist eine gemischte Methylen- und Elayl-Verbindung. Es geht dem Essigsäure-Hydrat und Ameisensäure-Hydrat nicht vollkommen parallel; es ist Bimethylen-Biëlayl-Kohlenoxyd-Hydrat.

Eine Umsetzung des Methylens in Elayl findet unzweifelhaft statt bei der Bildung des Bernsteinäthers aus dem Bernsteinsäure-Hydrat. Das Bernsteinsäure-Hydrat ist nach §. 33 Bimethylen-Kohlenoxyd-Kohlensäure-Hydrat. Der Bernstein-Aether enthält, wenn seine Siedhitze zu 214° von *d'Arcet* richtig beobachtet ist, nur Elayl, kein Methylen. Man vergleiche die Rechnung in §. 33.

Solche Umsetzungen sind, wie wir sehen werden, nicht *Ausnahmen*; sie scheinen vielmehr die Regel zu sein bei der Bildung der zusammengesetzten Aetherarten. *Nur* durch ihre Anerkennung lässt sich, wie wir sehen werden, die beobachtete Siedhitze der Verbindungen, welche durch Combination von Methylen oder Elayl mit anderen Substanzen entstehen, eben so genau erklären, als die oft hochgelegene Siedhitze aller derjenigen Verbindungen, welche aus bekannten Substanzen durch Combination derselben mit anderartigen Componenten entstehen, und deren Siedhitze sonach ohne Rücksicht auf diese Isomerie von Methylen und Elayl sich berechnen lässt.

Ueberhaupt geht aus meinen Untersuchungen hervor, dass bei allen sorgfältig beobachteten Substanzen, deren Analyse und Dampfdichte in Uebereinstimmung stehen, deren Siedepunkt als *constant* beobachtet und angegeben wurde, ein Fehler von nur *zwei* bis *drei* Graden in der Siedpunktsbestimmung selbst in sehr hohen Temperaturen nur selten anzunehmen ist. Es wird sich diess im Verlaufe dieser Untersuchungen mit Evidenz herausstellen; aber ich muss es schon hier ausdrücklich bemerken, weil Diejenigen, welche, durch die Autorität *Kopps* irregeführt,

meinen sollten, man dürfe bei der Beobachtung des Siedpunkts der organischen Verbindungen nicht selten Fehler von 10 bis 25 und mehr Graden voraussetzen, sicherlich den obigen Nachweis von zweierlei isomeren Zuständen, in welchen sich der Körper $C_2 H_4$ mit anderen verbindet, mit einer Art Unglauben aufnehmen müssten. Es schien mir nothwendig, ein solches Vorurtheil *hier* an *dieser* Stelle zu bekämpfen; in der Folge werde ich es nicht mehr nöthig haben; es wird, denke ich, vor den Resultaten, zu welchen diese Untersuchungen führen, von selbst zurückweichen.

§. 35.

Die Benzoë-Aetherarten.

Das benzoësaure Methyloxyd $= C_{16} H_{16} O_4$ kann den Elementen nach aus dem Benzoësäurehydrat $= C_{14} H_{12} O_4$ gerade so durch Substitution der Elemente des Holzgeistes $= C_2 H_8 O_2$ für das Hydratwasser der Säure abgeleitet werden, wie das essigsaure Methyloxyd aus dem Essigsäure-Hydrat, das ameisensaure Methyloxyd aus dem Ameisensäure-Hydrat; bei diesen aber wird durch Eintritt der Elemente des Holzgeistes als Aetherigen statt des Hydratwassers der Säure die Siedhitze um 62° bis 63° erniedrigt (§. 24); entstünde das benzoësaure Methyloxyd in der That auf analoge Weise aus dem Benzoësäure-Hydrat, so müsste die Siedhitze des Aethers um 62° bis 63° niedriger liegen, als die Siedhitze des Säurehydrats. Der Benzoëholzäther siedet bei 198° nach *Dumas*; die Benzoësäure bei 245° nach *Mitscherlich*; die Differenz beträgt nur 47° statt 62°. Die Annahme wird also hier *nicht* bestätigt. Sie wird es eben so wenig durch die Siedhitze des *benzoësauren Aethyloxyds*. Dasselbe kann den Elementen nach ebenso aus dem Benzoësäure-Hydrat abgeleitet werden, wie der Essigäther aus dem Essigsäure-Hydrat, der Ameisenäther aus dem Ameisensäure-Hydrat. Diese Aetherarten sieden aber um 46° bis 47° niedriger, als ihre entsprechenden Säurehydrate (§. 23); der Benzoëäther, dessen Siedhitze von *Dumas* und *Boullay* zu 209° bestimmt wurde, siedet nur um 36° niedriger, als das Benzoësäure-Hydrat.

Die Ansicht, dass das Aetherigen ein Bestandtheil der Benzoë-

ätherarten sei, wird daher in zwei Fällen, in welchen sich ein Vergleich ziehen lässt, nicht bestätigt.

Die in §. 31 angeführten Kohlensäureverbindungen leiten uns auf einen anderen Weg. Wir sehen dort, dass das benzoësaure Methyloxyd sich betrachten lässt als eine Verbindung von Benzoën oder Retinnaphtha mit Kohlensäure. Das benzoën selbst $= C_{14} H_{16}$ unterscheidet sich von dem Benzin $= C_{12} H_{12}$ um ein Aequivalent Methylen (§. 7); die Siedhitze des Benzins ist 86° nach *Mitscherlich*, die Siedhitze des Benzoëns ist 108° nach *Walter* und nach *Déville*; die Siedhitze beider Kohlenwasserstoffe unterscheidet sich um 22°; um eben so viel als die Siedhitze des Ameisensäure-Hydrats von der des Essigsäure-Hydrats; man kann daher das Benzoën oder die Retinnaphtha betrachten als Methylen-Benzin, wie wir die Essigsäure betrachteten als Methylen-Ameisensäure.

Der Benzoëholzäther ist sodann Methylen-Benzinkohlensäure oder $C_{16} H_{16} O_4 = C_{12} H_{12} . C_2 H_4 . C_2 O_4$. Der Benzoëweinäther aber lässt sich betrachten als Biëlayl-Benzin-Kohlensäure; $C_{18} H_{20} O_4 = (C_2 H_4)_2 . C_{12} H_{12} . C_2 O_4$. Die Siedhitze des Benzoëäthers berechnet sich hiernach zu 86° für das Benzin $+ 2 \times 17° = 34°$ für das Biëlayl, $+$ 90° für die Kohlensäure, d. i. zu $86° + 34° + 90° = 210°$: *Dumas* und *Boullay* haben beobachtet 209°. Die Sache wäre hiemit deutlich, wenn die Benzoësäure nach *Mitscherlichs* Ansicht Benzinkohlensäure wäre; sie ist es aber nicht; denn Benzin siedet bei 86°; Benzinkohlensäure müsste nach §. 31 einen um 90° höheren Siedpunkt haben, also bei $86° + 90° = 176°$ sieden; sie siedet aber bei 245° nach *Mitsherlich*, bei 239° nach anderen Angaben. Obwohl sich daher das *Benzin* als Bestandtheil der *Benzoëätherarten* betrachten lässt, so lässt es sich doch wahrscheinlich nicht betrachten als Bestandtheil der *Benzoësäure*. Die hier gegebene Ansicht von den Benzoëätherarten wird übrigens noch durch mehrfache andere Thatsachen unterstützt, die wir später kennen lernen werden.

§. 36.

Rechtfertigung der bisherigen Darstellung der Aetherarten.

Wenn meine Darstellung von der bisher üblichen Ansicht über die Entstehung der Aetherarten aus ihren entsprechenden

Säurehydraten abweicht, so muss ich diess motiviren. Ich war zu dieser Darstellung genöthigt, um keine Voraussetzung zu machen, welche nicht gerechtfertigt ist. Ich muss mich jedoch, um nicht missverstanden zu werden, hierüber noch deutlicher aussprechen.

Ich habe das Ameisensäure-Hydrat $= C_2 H_4 O_4$ betrachtet als Kohlenoxyd-Hydrat $= C_2 O_2 . H_4 O_2$; ich habe ausdrücklich bemerkt, dass die Elemente des Wassers $= H_4 O_2$ nicht als Wasser darin enthalten seien, dass der Ausdruck Kohlenoxyd-Hydrat nur der Kürze wegen und in Ermanglung eines Besseren, so lange über die Constitution von $H_4 O_2$ nichts bekannt sei, angenommen werde. Ich habe die Sache so dargestellt, als ob an die Stelle von $H_4 O_2$ der Körper $C_2 H_8 O_2$, den ich vorläufig der Kürze wegen Aetherigen nannte, trete, wenn aus dem Ameisensäure-Hydrat das ameisensaure Methyloxyd wird; ich habe diese Darstellung nicht gewählt, um sie für die richtige auszugeben, sondern nur, weil mir an dieser Stelle eine andere Darstellung nicht möglich schien, ohne ungerechtfertigte Voraussetzungen.

In den ameisensauren Salzen wird nur die Hälfte der Elemente des Hydratwassers durch eine Salzbasis verdrängt, die andere Hälfte kann nicht durch eine Salzbasis ersetzt werden, oder es macht nur die Hälfte des Wasserstoffs im Hydratwasser einem Metall Platz; die andere Hälfte kann nicht durch ein Metall ersetzt werden.

Nehmen wir einmal an, die Elemente von $H_4 O_2$ hätten im Ameisensäure-Hydrat die Constitution $H_2 .. H_2 O_2$, so würde in den ameisensauren Salzen, z. B. im ameisensauren Kali an die Stelle von H_2 Kalium treten.

Das Ameisensäure-Hydrat wäre $= C_2 O_2 . H_2 . H_2 O_2$. Das ameisensaure Kali wäre $= C_2 O_2 . K . H_2 O_2$. So stellt man sich die Veränderung gewöhnlich vor nach der Wasserstoffsäurentheorie. Man nimmt an, Kalium trete an die Stelle von Wasserstoff. Man sieht zwar das Kohlenoxyd nicht als Component der Ameisensäure an. Diese Annahme ändert jedoch nichts an der Vorstellung, wie das ameisensaure Kali aus dem Ameisensäure-Hydrat entsteht. Aber wir wissen nicht, ob die Elemente von $H_2 O_2$ im ameisensauren Kali noch dieselbe Molecularconstitution behalten haben, wie im Ameisensäure-Hydrat. Wir müssen daher, analog, wie ich es oben

gethan habe, sagen, KH_2O_2 tritt an die Stelle von H_4O_2. Tritt an die Stelle von H_2 im Ameisensäure-Hydrat C_2H_6, so entsteht das ameisensaure Methyloxyd:

Ameisensäure-Hydrat $= C_2O_2 . H_2 . H_2O_2$.

Ameisensaures Methyloxyd $= C_2O_2 . C_2H_6 . H_2O_2$.

Diess ist die gewöhnlich übliche Darstellung nach der Wasserstoffsäurentheorie; aber wir wissen auch hier nicht, ob die Elemente H_2O_2 im Ameisenholzäther noch in derselben Constitution enthalten sind, wie im Ameisensäure-Hydrat. Es ist sehr wahrscheinlich, um hier nicht zu sagen, gewiss, dass es *nicht* der Fall ist, wie sich später herausstellen wird; desswegen habe ich vorgezogen, zu sagen, dass die Elemente von $C_2H_6 . H_2O_2 = C_2H_8O_2$, das sogenannte Aetherigen, an die Stelle der Elemente von $H_2 . H_2O_2 = H_4O_2$, des sogenannten Hydratwassers, treten.

Die erste Annahme würde zu Consequenzen führen, welche möglicherweise irrig sein könnten, welche höchst wahrscheinlich falsch wären; die zweite Annahme, bei der gar keine willkührliche Voraussetzung gemacht wird, kann nicht zu falschen Consequenzen führen. Die erste Annahme wäre ferner nur gerechtfertigt, wenn man Grund hätte, sowohl den Körper H_2O_2 als das Methyl $= C_2H_6$ als organische Radicale zu betrachten; aber die Vergleichung der bisher untersuchten Substanzen hat mir keine Regelmässigkeit herausgestellt für die Annahme, dass sich H_2O_2 oder C_2H_6 mit organischen Körpern verbinden; ich habe keinen Grund, diese Körper als organische Radicale zu betrachten.

Was ich hier beispielsweise von der Ameisensäure und ihren Aetherarten gesagt habe, gilt natürlich ebenso von den übrigen Säuren und ihren Aetherverbindungen.

Den Körper H_4O_2 im Ameisensäure-Hydrat als $H_2O . H_2O$ zu betrachten, dagegen spricht schon der Umstand, dass H_4O_2 nur *Ein* Componentenvolum in der liquiden Säure ausmacht; es wäre bei dieser Annahme auch gar nicht einzusehen, warum Ein Atom H_2O durch Basen ersetzbar wäre, das andere aber nicht; auch liessen sich dagegen noch andere Einwendungen machen. Ich verweile daher nicht bei dieser Annahme, die natürlich eben so wenig für die übrigen Säurehydrate und ihre Verbindungen passt.

Aber bei Einer Ansicht, die ich oben ausgesprochen habe,

muss ich doch noch etwas verweilen. Ich vermuthe nämlich mit *Gerhardt*, dass die Atomgewichte der Metalle um das Doppelte zu gross angenommen sind im Vergleich mit den Atomgewichten derjenigen Elemente, welche die organischen Verbindungen constituiren.

Wir haben gesehen, dass die Aequivalente aller bisher betrachteten organischen Substanzen, so wie aller bisher anzunehmenden organischen Radicale die Elemente nach Doppelatomen enthalten. Ihr Verhältniss wird daher nicht geändert, es bleibt dasselbe, wenn ihre Aequivalente sämmtlich halbirt werden. Diese Halbirung geht aber nicht mehr an, wenn man ihre Verbindungen mit unorganischen Körpern, mit Metallen, betrachtet. Das ameisensaure Kali, der ameisensaure Baryt, das ameisensaure Bleioxyd etc. lassen sich nach dem Obigen betrachten als $C_2 O_2 . K H_2 O_2$, $C_2 O_2 . Ba H_2 O_2$ und $C_2 O_2 . Pb H_2 O_2$; die Aequivalente dieser ameisensauren Salze können nicht halbirt werden; nimmt man jedoch an, dass die Aequivalente der Metalle ebenfalls aus Doppelatomen bestehen, nimmt man an, dass man ihre Atomgewichte in Vergleich zu denjenigen des Sauerstoffs, Kohlenstoffs und Wasserstoffs um das Doppelte zu gross vorausgesetzt hat, so werden die Formeln für die oben angegebenen ameisensauren Salze: $C_2 O_2 . K_2 H_2 O_2$; $C_2 O_2 . Ba_2 H_2 O_2$; und $C_2 O_2 . Pb_2 H_2 O_2$, und es lassen sich sodann auch die Aequivalente der Verbindungen der organischen Körper mit den Metallen halbiren.

Hiernach wird:

Das Ameisensäurehydrat $= C O . H H O.$
Das ameisensaure Kali $= C O . K H O.$
Der ameisensaure Baryt $= C O . Ba H O.$
Das ameisensaure Bleioxyd $= C O . Pb H O.$

Allerdings ändern sich hiernah alle unsere Formeln für die Verbindungen der Metalle mit obigen Metalloiden; es ist z. B.:

das Kali nach dieser Annahme $= K_2 O$
der Baryt „ „ „ $= Ba_2 O$
das Bleioxyd „ „ „ $= Pb_2 O$

aber ich kenne keine Erfahrung, mit welcher diese Ansicht von der Constitution der unorganischen Oxyde und der unorganischen Verbindungen überhaupt unvereinbar wäre.

Unsere Formeln alle werden weit einfacher, als sie es bisher gewesen sind, wenn sie nach dieser Ansicht ausgedrückt

werden. Die Aequivalente der Körper werden zum Theil nur halb so gross. Sollte die grössere *Einfachheit* nicht auch für die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht ein Gewicht abgeben?

§. 37.

Im §. 9 haben wir gesehen, dass das Kohlenoxyd die Siedhitze der Substanzen um 57° bis 60° zu erhöhen scheint. Jener empirische Werth ist jedoch nur bei'm zweiten Paar der dort aufgezählten Fälle, bei'm Kohlensäureäther in Vergleich zum Oxaläther unvermischt und völlig richtig; dort ist er 57°. Bei'm ersten Paar, dem Holzgeist und Essigsäurehydrat, ist die Siedhitzedifferenz gemischt; sie entsteht nicht nur durch den Eintritt von Kohlenoxyd, sondern, wie wir nun einsehen können, auch dadurch, dass der Holzgeist Elayl, das Essigsäurehydrat Methylen enthält; die Differenz in der Siedhitze ist daher zu gross; sie ist 60°; um 3° grösser, als die Differenz bei Oxaläther und Kohlensäureäther; theoretisch genommen, müsste sie um 4° grösser seyn.

Ich lege daher für das Kohlenoxyd in Zukunft die Siedhitzeerhöhung um 57° zu Grunde; gerade so, wie sie sich aus dem einzigen directen Vergleich, den wir vornehmen können, bei Kohlensäureäther und Oxaläther ergiebt.

§. 38.

Buttersäure. Butteräther.

Ich habe in den §§. 8, 23, 24 und 28 das Buttersäurehydrat und die Buttersäureätherarten nicht mit angeführt, weil mir die Siedhitze derselben weniger genau beobachtet schien. Vergleicht man das Buttersäurehydrat mit dem Ameisensäurehydrat und Essigsäurehydrat, so sieht man mit Evidenz, dass sich dasselbe in die *Dumas*'sche Reihe des §. 7 einreiht; es ist Bimethylen-Essigsäurehydrat, oder Trimethylen-Ameisensäurehydrat, oder Trimethylen-Kohlenoxydhydrat.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_2\ H_4\ O_4$	4 Vol.	Ameisensäurehydrat	99° Liebig	
				21°
$C_4\ H_8\ O_4$	3 Vol.?	Essigsäurehydrat	120° Dumas	
				$\frac{44}{2} = 22°$
$C_8\ H_{16}\ O_4$	? Vol.	Buttersäurehydrat	164° Pelouze und Gélis	

Der Vergleich des Buttersäurehydrats mit dem buttersauren Methyloxyd bestätiget vollkommen diese Ansicht.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_8 H_{16} O_4$	?	Buttersäure-hydrat	164° Pelouze und Gélis	62°
$C_{10} H_{20} O_4$	4 Vol.	buttersaures Methyloxyd	102° Pelouze und Gélis	

Die Siedhitze differirt um 62°; um eben so viel, als die Siedhitze des Ameisensäurehydrats und des Ameisenholzäthers, des Essigsäurehydrats und des Essigholzäthers, wie wir im §. 24 gesehen haben.

Hiernach ist Buttersäurehydrat $= (C_2 H_4)_3 . C_2 O_2 . H_4 O_2$ und buttersaures Methyloxyd $= (C_2 H_4)_3 . C_2 O_2 . C_2 H_8 O_2$.

Der Buttersäureäther muss hiernach seyn:
Buttersäureäther $= C_{12} H_{24} O_4 = (C_2 H_4)_3 . C_2 O_2 . (C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2)$ und seine Siedhitze muss um 17° höher liegen, als die Siedhitze des Buttersäureholzäthers; sie muss also 119° seyn. *Pelouze* und *Gélis* beobachteten 110°, *Lerch* ebenso. Diess ist eine grosse Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung. Nach diesen Beobachtungen ist die Siedhitzedifferenz der beiden Butterätherarten nur 8°; diess streitet so sehr gegen alle anderen Analogieen, welche diese Verbindungen mit den obenerwähnten erkennen lassen, dass man leicht zu einem Zweifel an der vollkommenen Genauigkeit der Beobachtung sich veranlasst sehen könnte.

Gleichwohl kann die Beobachtung völlig richtig seyn; dann ist aber das sogenannte buttersaure Aethyloxyd ein anderer Körper, als der, den man sich darunter denkt; er entsteht dann aus der Buttersäure nicht ohne Umsetzung ihrer Bestandtheile. Wenn die Beobachtung richtig ist, und diess wird wohl anzunehmen seyn, so sind im Butteräther zwei Aequivalent Methylen der Säure in Elayl umgesetzt. Seine berechnete Siedhitze ist sodann 111°; beobachtet ist 110°.

§. 39.

Die Molecularvolume der Aetherarten.

Wir haben zunächst noch die Molecularvolume der im §. 28 angeführten zusammengesetzten Aetherarten zu vergleichen.

1.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_6 H_{12} O_4$	Essigsaures Methyloxyd siedet bei 58°	0.919 bei 22° Dumas u. Peligot	74	80.5	18.4
$C_8 H_{16} O_4$	Essigsaures Aethyloxyd siedet bei 74°	0.89 bei 15° Liebig	88	98.9	

2.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_4 H_{12} S_2$	Methylsulfid siedet bei 41°	0.845 bei 21° Regnault	62	73.4	$\frac{35.7}{2} = 17.8$
$C_8 H_{20} S_2$	Aethylsulfid siedet bei 73°	0.825 bei 20° Regnault	90	109.1	

3.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_2 H_6 J_2$	Methyljodid siedet bei 40° bis 50°	2.237 bei 22° Dumas und Peligot	141	63.0	17.7
$C_4 H_{10} J_2$	Aethyljodid siedet bei 65°	1.9206 bei 22.°3 Gay-Lussac	155	80.7	

Dass die Differenzen merklich constant sind, sieht man auf den ersten Blick. Da die Siedhitze des ersten Paars nur 17°, die Siedhitze des zweiten Paars aber um 2 × 17° differirt, so muss die Volumdifferenz beim zweiten Paar etwas kleiner sein, als beim ersten, wenn sie für correspondirende Temperaturen constant ist. Die Beobachtung bestätigt diese Consequenz der Theorie. Sie müsste beim dritten Paar eben so gross sein als beim ersten, wenn auch die Siedhitzedifferenz des dritten Paars nur 17° betrüge, wie beim ersten; die Volumdifferenz ist etwas kleiner; die Siedhitzedifferenz ist aber vielleicht auch grösser, als beim ersten, da sie nicht genau bekannt ist.

Aus dem Volum des Alkohols bei 40° unter seiner Siedhitze = 59.4, das wir zu drei einfachen Componentenvolumen angenommen haben, berechnet sich, wie wir schon §. 26

gesehen haben, Ein Componentenvolum zu $\frac{59.4}{3} = 19.8$; jedes zweite Glied eines Paars der oben angeführten Aetherarten unterscheidet sich vom ersten um ein oder zwei Aequivalent Methylen; für jedes Aequivalent Methylen muss also nach unserm Gesetz das Molecularvolum bei 40° Abstand von der Siedhitze um 19.8 grösser werden, wenn die Volume für correspondirende Temperaturen genommen werden. Nun liegt aber die Siedhitze jedes zweiten Glieds eines Paars höher als die Siedhitze des ersten; sein Volum ist daher bei einem grösseren Abstand von der Siedhitze gemessen, als das des ersten Glieds. Die Differenz der Volume muss daher etwas kleiner als 19.8 sein bei einem Abstand von etwa 40° von der Siedhitze; auch diese Consequenz wird, wie wir sehen, durch die Beobachtung vollkommen bestätigt; die Volumdifferenz bei ungefähr diesem Abstande von der Siedhitze ist 17.7 bis 18.4 statt 19.8.

Es wird daher auch hier die Voraussetzung durch die Beobachtung bestätigt, dass das Methylen mit demselben Volum in diesen Aetherarten enthalten sei, wie im Alkohol und Holzgeist.

Es schliessen sich obigen Aetherarten in Betreff des Volums auch noch die Benzoëätherarten an, deren Siedhitzedifferenz sich nicht genau gleich gross ergeben hat.

4.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_{16}H_{16}O_4$	Benzoësaures Methyloxyd siedet bei 198°.5	1.1 bei 17° Dumas u. Peligot	136	123.6	18.7
$C_{18}H_{20}O_4$	Benzoësaures Aethyloxyd siedet bei 209°	1.0539 bei 10° Dumas	150	142.3	

Auf die Constanz der Volumdifferenz zwischen diesen entsprechenden Aethyl- und Methylverbindungen hat zuerst *Kopp* aufmerksam gemacht, wie ich bereits im §. 1. erwähnt habe.

Wir haben im §. 32 gesehen, dass sich der Bernsteinäther als Bimethylen-Oxaläther betrachten lasse; sein Volum muss

daher um das Volum von zwei Aequivalent Methylen grösser sein, als das Volum des Oxaläthers. Die Beobachtung bestätigt auch diese Consequenz.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_{12}H_{20}O_8$	Oxaläther siedet bei 183° Dumas	1.093 bei 14° Crasso	146	133.5	$\frac{34.5}{2} = 17.2$
$C_{16}H_{28}O_8$	Bernsteinäther siedet bei 214°	1.036 bei 15° d'Arcet	174	168.0	

Da die Siedhitze dieser Substanzen höher liegt, als die Siedhitze der drei ersten Paare, so muss die einem Aequivalent Methylen entsprechende Volumvergrösserung hier etwas kleiner sein als dort; gerade so zeigt es auch die Beobachtung.

§. 40.

Die Methode zur Erlangung bestimmter Begriffe über die Constitution der flüchtigen organischen Verbindungen, die ich in dem Vorhergehenden beobachtet habe, wird noch deutlicher, noch fruchtbarer erscheinen, wenn ich sie noch auf einige andere durch ihre Reichhaltigkeit besonders ausgezeichnete Gruppen anwende.

Formylverbindungen.

Das Formyl = C_4H_4 scheint ein organisches Radical zu sein; es lassen sich wenigstens viele Verbindungen aus anderen durch den Eintritt von einem oder mehreren Aequivalenten Formyl unter gleicher Aenderung der Siedhitze ableiten.

Ich stelle die Fälle, die mir bekannt geworden sind, hier zusammen.

1.

			Siedhitze	Differenz
$C_{12}H_{12}$	4 Vol.	Benzin	86° Mitscherlich	54°
$C_{16}H_{16}$	4 Vol.	Cinnamin	140° Gerhardt und Cahours	



2.

			Siedhitze	Differenz
$C_{10}H_{16}$	4 Vol.	Kohlenwasserstoff B.	50° Couërbe	$\frac{100}{2} = 50°$
$C_{18}H_{24}$	4 Vol.	Retinyl	150° Pelletier und Walter	

3.

$C_{12}H_{20}$	4 Vol.	Naphtha	86° Saussure	$\frac{89°}{2} = 44°5$
$C_{20}H_{28}$	4 Vol.	Camphogen	175° Delalande	

4.

$C_{12}H_{24}$	4 Vol.	Oleën	55° Frémy	$\frac{101°}{2}$ bis $\frac{110°}{2}$ = 50° bis 55°
$C_{20}H_{32}$	4 Vol.	Terpentinöl	156° bis 165° Cahours und andere	

5.

$C_{16}H_{32}$	4 Vol.	Elaën	110° Frémy	53°
$C_{20}H_{36}$	4 Vol.	Menthen	163° Walter	

6.

$C_{14}H_{12}O_4$	4 Vol.	Benzoësäurehydrat	245° Mitscherlich	45°
$C_{18}H_{16}O_4$	?	Zimmtsäurehydrat	290° Dumas und Peligot	

7.

$C_{18}H_{20}O_4$	4 Vol.	Benzoëäther	209° Dumas	51°
$C_{22}H_{24}O_4$	?	Zimmtäther	260° Marchand	

8.

$C_{12}H_{20}O_8$	4 Vol.	Oxaläther	183° bis 184° Dumas	52° bis 53°
$C_{16}H_{24}O_8$	?	Aconitäther	236° Crasso	

Ich lasse Nr. 2 und 3 blos hier stehen, weil später ihre Molecularvolume vergleichbar sind.

Wir sehen, dass die Siedhitze für jedes Aequivalent Formyl, welches eintritt, um 45° bis 54° erhöht wird. Ich nehme im Folgenden an 52°, weil dieser Werth der Differenz der am sichersten beobachteten und ihrer Constitution nach erkannten Verbindungen, des Benzoëäthers und Zimmtäthers, des Oxaläthers und Aconitäthers, genau entspricht. Es lässt sich hiernach das Cinnamin als Formyl-Benzin betrachten; der Zimmtäther als Formyl-Benzoëäther.

Zimmtäther.

Der Benzoëäther liess sich nach §. 35 betrachten als Biëlayl-Benzin-Kohlensäure; der Zimmtäther kann daher angesehen werden als Formyl-Biëlayl-Benzin-Kohlensäure $= (C_2 H_4)_2 . C_4 H_4 . C_{12} H_{12} . C_2 O_4$, oder als Biëlayl-Cinnamin-Kohlensäure $= (C_2 H_4)_2 . C_{16} H_{16} . C_2 O_4$. Berechnen wir die Siedhitze des Zimmtäthers nach dieser Ansicht. Die Siedhitze des Cinnamins ist = 140°, dazu 90° für die eintretende Kohlensäure und 34° für das Elayl, gibt 140° + 90° + 34° = 264°. Beobachtet ist 260°.

Aconitäther.

Der Aconitäther scheint Formyl-Oxaläther zu seyn; der Oxaläther war Kohlenoxyd-Kohlensäureäther; der Aconitäther ist daher zu betrachten als Formyl- Kohlenoxyd- Kohlensäure-Aether $= C_4 H_4 . C_2 O_2 . C_2 O_4 . ((C_2 H_4)_3 . C_2 H_8 O_2)$. Berechnen wir die Siedhitze des Aconitäther's nach dieser Ansicht; die Siedhitze des Aether's ist 36°; dazu 52° für das eintretende Formyl, 57° für das eintretende Kohlenoxyd, 90° für die eintretende Kohlensäure, giebt 36° + 52° + 57° + 90° = 235°; beobachtet ist 236°.

Ich nehme $C_4 H_4$ als das Aequivalent des Formyl's an, so lange mir nicht unzweifelhafte Fälle bekannt sind, dass eine Substanz aus einer anderen sich durch den Eintritt von $C_2 H_2$ oder $3 \times C_2 H_2$ etc. ableiten lässt. Bis jetzt ist mir nur Ein Fall der Art vorgekommen, der jedoch, weil von keiner der beiden Substanzen die Dampfdichte beobachtet ist, für unsicher gehalten werden muss; der Campheräther lässt sich nämlich

aus dem Korkäther unter einer Erhöhung der Siedhitze von $\frac{50^\circ}{2} = 25^\circ$ durch den Eintritt von $C_2 H_2$ ableiten.

			Siedhitze.	Differenz.
$C_{12} H_{22} O_4$	?	Korkäther	260° Laurent	25° bis 27°
$C_{14} H_{24} O_4$	?	Campheräther	285° bis 287° Malaguti	

Es kann daher seyn, dass $C_2 H_2$ als organisches Radical, als Formyl zu betrachten ist; ich bleibe jedoch bei obiger Ansicht, dass das Formyl $= C_4 H_4$ sei, so lange die erstere Ansicht nicht durch unzweifelhafte Beobachtungen unterstützt wird.

§. 41.

Benzin, Oleën, Cinnamin, Caoutchen.

Wenn statt eines Aequivalents Methylen in einer Substanz ein Aequivalent Formyl in einer anderen Substanz sich befindet, ohne dass beide sonst in ihrer Constitution verschieden sind, so unterscheiden sich beide um zwei Atome Kohlenstoff ihrer Zusammensetzung nach, und um 52°—21° = 31° ihrer Siedhitze nach.

Es sind mir zwei Beispiele bekannt, aus welchen diese Relation ersichtlich ist.

			Siedhitze.	Differenz.
			1.	
$C_{14} H_{16}$	4 Vol.	Retinnaphtha	108° Walter, Déville	32°
$C_{16} H_{16}$	4 Vol.	Cinnamin	140° Gerhardt und Cahours	
			2.	
$C_{12} H_{24}$	4 Vol.	Oleën	55° Frémy	$\frac{95^\circ}{3} = 31^\circ.7$
$C_{18} H_{24}$	4 Vol.	Retinyl	150° Walter	

Die Retinnaphtha haben wir schon im §. 7 als Methylen-Benzin kennen gelernt. Das Cinnamin im §. 40 als Formyl-Benzin. Das Retinyl lässt sich betrachten als Trimethylen-

Benzin; seine Siedhitze berechnet sich hiernach, zu 86°, der Siedhitze des Benzins, $+ 3 \times 21° = 86° + 63° = 149°$; beobachtet ist 150°. Da nun das Retinyl sich zum Oleën gerade so verhält, als ob bei übrigens gleicher Constitution in dem einen drei Aequivalent Formyl an die Stelle von drei Aequivalent Methylen im anderen getreten wären, so macht uns diess Verhältniss wahrscheinlich, dass sich das Oleën als reine Methylenverbindung als $(C_2 H_4)_6$, und das Benzin als reine Formylverbindung, als $(C_4 H_4)_3$, betrachten lasse; denn nach dieser Voraussetzung lässt sich obige Relation voraussehen:

$$(C_2 H_4)_3 . (C_2 H_4)_3 = \text{Oleën, und}$$
$$(C_2 H_4)_3 . (C_4 H_4)_3 = \text{Retinyl}$$

unterscheiden sich dadurch, dass die eine Substanz drei Aequivalent Methylen an der Stelle von drei Aequivalent Formyl der anderen enthält.

Diese Ansicht von der Sache wird durch die Siedhitze verificirt. Wenn das Benzin sich als Triformyl betrachten lässt, so muss es die Siedhitze einer Substanz um $3 \times 52° = 156°$ erhöhen; ziehen wir von der Siedhitze des Retinyls, welche zu 150° beobachtet wurde, 156° ab, so bleibt für die reine Methylenverbindung $(C_2 H_4)_3$ die Siedhitze — 6°; für die reine Methylenverbindung $(C_2 H_4)_4$ erhalten wir die Siedhitze $- 6 + 21° = 15°$; Bouchardat hat einen Kohlenwasserstoff $C_8 H_{16} = (C_2 H_4)_4$ von der Siedhitze 14°.5 beobachtet, und denselben Caoutchen genannt. Für die reine Methylenverbindung $(C_2 H_4)_6 = C_{12} H_{24}$ berechnet sich die Siedhitze $15° + 2 \times 21° = 15° + 42° = 57°$; *Frémy* hat für das Oleën die Siedhitze 55° beobachtet.

Unsere Annahme wird daher auf eine unerwartete Weise durch die Beobachtung bestätigt.

Das Benzin wäre hiernach Triformyl;
das Cinnamin wäre Tetraformyl;
das Caoutchen wäre Tetramethylen;
das Oleën wäre Hexamethylen.

So wahrscheinlich diese Ansicht ist, so dürften doch keine Schlüsse auf dieselbe gebaut werden, wenn nicht diese selbst auf eine durchgreifende Weise durch die Beobachtungen verificirt würden.

§. 42.

Terpentinöl.

Nach §. 40 ist das Terpentinöl eine Verbindung von Biformyl mit Oleën. Da wir das Oleën nach dem vorigen Paragraphen als Hexamethylen betrachten können, so ist daher das Terpentinöl Hexamethylen-Biformyl $= (C_2\ H_4)_6 \ . \ (C_4\ H_4)_2$. Seine Siedhitze berechnet sich zu 86° für das Benzin oder Triformyl, weniger 52° für ein fehlendes Aequivalent Formyl, mehr $6 \times 21^\circ = 126^\circ$ für das Hexamethylen; diess gibt $86^\circ + 126^\circ - 52^\circ = 212^\circ - 52^\circ = 160^\circ$. Beobachtet ist 150° bis 165°, je nach seinem Ursprung; (*Blanchet* und *Sell*). Man hat sehr viele mit dem Terpentinöl isomere Oele beobachtet. Für einige von *niedrigerer* Siedhitze würde sich die Constitution erklären lassen, wenn man annähme, dass sie statt des Methylens ein oder mehrere Aequivalente Elayl enthalten. Das Hexa-Elayl-Biformyl könnte z. B. dem *Terebilen* oder *Peucyl*, welches nach *Déville* bei 135°, nach *Blanchet* und *Sell* bei 134° siedet, entsprechen. Die berechnete Siedhitze desselben wäre $6 \times 4^\circ = 24^\circ$ niedriger, als diejenige des Terpentinöls, also 136°.

Dem *Terpentinöl* von der Siedhitze 156° könnte das Pentamethylen-Elayl-Biformyl entsprechen; seine berechnete Siedhitze wäre 156°; beobachtet hat *Dumas* 156°.

Das Bimethylen-Tetraëlayl-Biformyl könnte dem *Dadyl* entsprechen; seine berechnete Siedhitze wäre 144°; *Soubeiran* und *Capitaine* haben beobachtet 145°.

Nicht auf die gleiche Weise kommt man jedoch zu einem Begriff über die Constitution der mit dem Terpentinöl isomeren Substanzen von *höherer* Siedhitze, wie des Citronenöls, Pomeranzenöls, Pfefferöls etc. und von dem mit dem Terpentinöl isomeren Wachholderöl von nahe gleicher Siedhitze.

Auf welche Weise sich auch diess Räthsel zu lösen scheint, werden wir in der Folge sehen.

Bezeichnet man allgemein ein Aequivalent Methylen mit M, ein Aequivalent Elayl mit E, ein Aequivalent Formyl mit F, so ist die berechnete Siedhitze

für $E_6 \ . \ F_2 = 136^\circ$; das *Terebilen* und *Peucyl* $= C_{20}\ H_{32}$ siedet bei 135° *Déville.*

„ $E_5 \ . \ M \ . \ F_2 = 140^\circ$; nicht beobachtet.

für $E_4 . M_2 . F_2 = 144°$; das *Dadyl* $= C_{20} H_{32}$ siedet bei 145° *Soubeiran* und *Capitaine.*
„ $E_3 . M_3 . F_2 = 148°$; nicht beobachtet.
„ $E_2 . M_4 . F_2 = 152°$; nicht beobachtet.
„ $E . M_5 . F_2 = 156°$; das Terpentinöl $= C_{20} H_{32}$ siedet bei 156° *Dumas.*
„ $M_6 . F_2 = 160°$; das Terpentinöl $= C_{20} H_{32}$ siedet bei 150° bis 165°, je nach seinem Ursprung; *Blanchet* und *Sell.*

Wahrscheinlich ist das gewöhnliche Terpentinöl ein Gemisch aus den hier verzeichneten isomeren Substanzen mit der letzten derselben.

§. 43.

Einfluss des Aetherigens auf die Siedhitze.

Vergleichen wir den Butterholzäther mit dem Benzoëäther. Der erstere siedet nach *Pelouze* und *Gélis* bei 102°, der letztere nach *Dumas* bei 209°; ihre Siedhitze differirt um 107°.

Der Butterholzäther war nach §. 42 $= (C_2 H_4)_3 . C_2 O_2 . C_2 H_8 O_2$ der Benzoëäther war nach §. 36 $= C_2 O_4 . (C_2 H_4)_2 . C_{12} H_{12}$. Suchen wir aus dieser Relation die Anzahl Grade zu berechnen, um welche das Aetherigen die Siedhitze einer Substanz erhöhen muss, indem wir von der Voraussetzung ausgehen, dass das Benzin Triformyl sei.

Der Benzoëäther enthält kein Trimethylen und kein Kohlenoxyd, er muss daher dieserhalb um $3 \times 21° + 57° = 63° + 57° = 120°$ niedriger sieden, aber er enthält Biëlayl und Kohlensäure, er muss daher dieserhalb um $2 \times 17° + 90° = 34° + 90° = 124°$ höher sieden, als der Butterholzäther; wäre der Einfluss des Aetherigens und Benzins auf die Siedhitze gleich, so müsste daher der Benzoëäther um 124° höher und um 120° niedriger, also um 4° höher sieden, als der Butterholzäther; nun siedet er aber um 107° höher; der Einfluss des Benzins auf die Siedhitze ist daher um 107° — 4°, das ist um 103° grösser als der Einfluss des Aetherigens. Setzt man nun voraus, das Benzin sei Triformyl, so ist sein Einfluss auf die Siedhitze $= 3 \times 52° = 156°$; und da der Einfluss des Aetherigens um 103° weniger beträgt, so ist derselbe 53°.

Berechnen wir, um die Sache zu verificiren, den Einfluss des Aetherigens auf die Siedhitze aus dem essigsauren und buttersauren Methyloxyd, und aus dem essigsauren und buttersauren Aethyloxyd, unter der Annahme, dass das Caoutchen Tetramethylen und das Oleën Hexamethylen sei, so finden wir als Einfluss des Aetherigens nach der Reihe die Werthe; a) wenn wir vom Caoutchen ausgehen: 49°.5, 51°.5, 48°.5, 50.5; und b) wenn wir vom Oleën ausgehen: 51°, 53°, 50° und 52°, im Mittel 51°. Ich will die Rechnung für das essigsaure Methyloxyd, vom Oleën ausgehend, der Deutlichkeit wegen angeben.

Das Oleën ist Hexamethylen, und siedet nach *Frémy* bei 55°; zieht man den Einfluss von 5 Aequivalent Methylen mit $5 \times 21°$ $= 105°$ ab, so erhält man $55° - 105° = -50°$ als Siedhitze des Methylens $= C_2 H_4$. Dieses ist im essigsauren Methyloxyd verbunden mit Kohlenoxyd und Aetherigen. Seine beobachtete Siedhitze ist 58° nach *Dumas*; nennt man daher x den unbekannten Einfluss des Aetherigens, so ist $= -50° + 57° + x = 58°$, und hieraus $x = 58° - 57° + 50° = 51°$.

Der Einfluss des Aetherigens auf die Siedhitze ergiebt sich daher zu 51°. Zugleich enthält die vorstehende Betrachtung eine anderweitige Verification, dass das Benzin als Triformyl, das Caoutchen als Tetramethylen, das Oleën als Hexamethylen betrachtet werden kann.

§. 44.

Einfluss des Hydratwassers auf die Siedhitze.

Nach dem vorigen Paragraphen erhöht das Aetherigen die Siedhitze einer Substanz um 51°. Suchen wir aus dem Vergleich des Essigäthers mit dem Essigsäurehydrat die Erhöhung der Siedhitze zu finden, welche von dem Hydratwasser abhängt.

Der Essigäther ist Methylen-Kohlenoxyd mit Elayl-Aetherigen $= C_2 H_4 . C_2 O_2 . C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2$ (§. 34), das Essigsäurehydrat ist Methylen-Kohlenoxyd-Hydrat $= C_2 H_4 . C_2 O_2 . H_4 O_2$. Die Siedhitze des ersteren ist nach *Dumas* 74°, die Siedhitze des letzteren nach *Dumas* 120°; die Differenz ist 46°. Da nun das Aetherigen die Siedhitze um 51° erhöht, das Elayl um 17°, so würde, das Hydratwasser abgerechnet, die Siedhitze des Essigäthers um $51° + 17° = 68°$ höher liegen müssen, als die Siedhitze des Essigsäurehydrats; der Einfluss des

Hydratwassers ist aber der Art, dass jene um 46° niedriger liegt; hieraus folgt nun, dass das Hydratwasser die Siedhitze um 68° + 46° = 114° erhöhen müsse.

Machen wir dieselbe Rechnung für das Ameisensäurehydrat, und das ameisensaure Methyloxyd. Das letztere siedet nach *Dumas* bei 37°; das erstere nach *Liebig* bei 99°. Das erstere ist Kohlenoxydhydrat = $C_2\ O_2\ .\ H_4\ O_2$, das letztere Kohlenoxyd-Aetherigen = $C_2\ O_2\ .\ C_2\ H_8\ O_2$; ohne den Einfluss des Hydratwassers müsste die Siedhitze des ameisensauren Methyloxyds um 51° höher liegen als diejenige der liquiden Ameisensäure, sie liegt aber um 99° — 37° = 62° niedriger; der Einfluss des Hydratwassers auf die Siedhitze ergibt sich daher zu 62° + 51° = 113°. Das ist nahe genau derselbe Werth, den wir aus dem Essigäther berechneten.

Im Mittel können wir daher für den Einfluss des Hydratwassers auf die Siedhitze annehmen 113°.5. Er berechnet sich ebenso aus dem Buttersäurehydrat und dem buttersauen Methyloxyd etc.

§. 45.

Berichtigte Ansicht von der Constitution des Aethers.

Machen wir nun dieselbe Rechnung wie im vorigen Paragraphen für den Alkohol und Aether, indem wir ihre Siedhitze, so wie sie von *Gay-Lussac* beobachtet ist, für den ersteren zu 78°.4, für den letzteren zu 35°.7 für richtig anerkennen, so werden wir dadurch in den Stand gesetzt, über den eigentlichen Zustand des Methylens und Elayls im Aether und über seine Entstehung aus dem Alkohol unsere Ansichten zu ergänzen, und die frühere Darstellung theilweise zu berichtigen. Der Alkohol ist Biëlayl-Hydrat = $(C_2\ H_4)_2\ .\ H_4\ O_2$ §. 34; nehmen wir daraus das Hydratwasser weg, so erniedrigt sich die Siedhitze um 113°.5; die Siedhitze des Biëlayls wäre daher 78°.4 — 113°.5 = — 34°.9 oder — 35°. Wenn sich nun mit dem Biëlayl des Alkohols das Elayl-Aetherigen gerade so, statt des Hydratwassers der Säure, verbände, wie mit dem Methylen-Kohlenoxyd, indem aus Essigsäurehydrat Essigäther wird, so müsste die Siedhitze des Aethers genau um eben so viel Grade niedriger liegen, als die Siedhitze des Alkohols, um wie viel

die Siedhitze des Essigäthers von der Siedhitze des Essigsäurehydrats differirt, oder die Siedhitze des Ameisenäthers von der Siedhitze des Ameisensäurehydrats. Man vergleiche §. 23; woselbst wir, da wir von den isomeren Zuständen des Methylens noch keine Ansicht gewonnen haben konnten, diese Gleichheit, die in der That nur *nahe* zutrifft, angenommen haben. Die Siedhitze des Aethers müsste also — 35° + 17° + 51° = 68° — 35° = 33° seyn; sie ist aber 36°. In der That differirt die Siedhitze der beiden genannten Säuren und ihrer Aetherarten um 46° bis 48°, wenn man für die liquide Ameisensäure die von *Liebig* beobachtete Siedhitze 98°.5 berücksichtigt; also im Mittel um 47°; die Siedhitze des Alkohols und Aethers differirt nur 42.°7. Die Differenz beträgt 4°, genau so viel als die Differenz des Einflusses auf die Siedhitze, welchen das *Methylen* und das *Elayl* haben. Indem aus Alkohol Aether wird, tritt daher *Methylen-Aetherigen* an die Stelle des Hydratwassers im Alkohol, während *Elayl-Aetherigen* an die Stelle des Hydratwassers tritt, indem aus Essigsäurehydrat Essigäther, aus Ameisensäurehydrat Ameisenäther wird. Der Aether ist Biëlayl-Methylen-Aetherigen, wonach unsere frühere Ansicht §. 32 etc. zu ergänzen, und respective näher zu erläutern ist.

Berechnen wir nach dieser Ansicht aus dem Aether die Siedhitze des Tetramethylens oder Caoutchens, indem wir die Brüche für die Grade, welche die Siedhitze ausdrücken, weglassen. Der Aether ist Biëlayl-Methylen-Aetherigen. Durch Austritt des Biëlayls wird die Siedhitze um 2 × 17° = 34°, durch Austritt des Aetherigens um 51° erniedrigt. Das Methylen müsste also bei 36°, der Siedhitze des Aethers, weniger 34° + 51° = 85° sieden; die ideale Siedhitze des Methylens wäre = 36° — 85° = — 51°; verbinden sich damit noch 3 Aequivalent Methylen zu Tetramethylen, so wird die Siedhitze um 3 × 21° = 63° erhöht. Die Siedhitze des Tetramethylens berechnet sich also zu — 51° + 63° = 12°. *Bouchardat* hat beobachtet 14.°5.

Berechnen wir auf gleiche Weise die Siedhitze des Tetramethylens aus dem Alkohol. Der Alkohol ist Biëlaylhydrat. Durch Austritt des Hydratwassers wird die Siedhitze um 113°.5 erniedrigt, durch Verwandlung des Biëlayls in Bimethylen

wird sie um $2 \times 21^\circ = 42^\circ$ weniger $2 \times 17^\circ = 34^\circ$, also um $42^\circ - 34^\circ = 8^\circ$ erhöht.

Die Siedhitze des Bimethylens ergibt sich daher zu 78°, der Siedhitze des Alkohols, weniger 113°.5, für das austretende Hydratwasser, mehr 8° für die Umsetzung des Biëlayls in Bimethylen; d. i. zu $78^\circ - 113^\circ.5 + 8^\circ = 86^\circ - 113^\circ.5 = -26^\circ.5$; verbinden sich damit noch zwei Aequivalente Methylen zu Trtramethylen, so wird die Siedhitze um $2 \times 21^\circ = 42^\circ$ erhöht; sie wird also $-26^\circ.5 + 42^\circ = 15^\circ.5$; *Bouchardat* hat beobachtet 14°.5. Exact können diese Berechnungen desshalb nicht übereinstimmen, weil die Siedhitze gewiss nicht in runden Zahlen nach *ganzen* Graden durch den Eintritt der Substanzen verändert wird, und die *Brüche* der Grade zu berechnen, dazu geben uns die bisher vorliegenden Beobachtungen, schon wegen des Mangels einer gehörigen Berücksichtigung des jedesmaligen Barometerstandes, oder weil man die Beobachtungen nicht auf *gleichen* Barometerstand reducirt hat, kein Mittel an die Hand.

Den Werth der obigen Betrachtungen wird man, glaube ich, nicht misskennen, wenn ich später zeige, dass sich die Siedhitze *aller* Substanzen, über deren Constitution wir Aufschlüsse erhalten haben, aus einer *einzigen*, ja aus *jeder einzelnen*, mit gleichem Resultate berechnen lässt; dass die Differenzen zwischen der berechneten und beobachteten Siedhitze in der Regel nicht mehr als 1° bis 2° betragen, bei allen sorgfältig beobachteten Substanzen, über deren Constitution uns kein Zweifel übrig geblieben ist; in seltenen Fällen 3° oder 4°, aber zum Theil in Folge der Vernachlässigung der Bruchtheile der Grade in dem Einfluss der Componenten auf die Siedhitze; dass sich endlich diese Substanzen in mehrere natürliche *Reihen* gruppiren, deren einfacher Zusammenhang höchst überraschend ist.

§. 46.

Wenn eine Substanz Benzin-Kohlensäure $= C_2\,O_4 \,.\, (C_4\,H_4)_3$, eine andere Substanz aber Kohlenoxyd-Elayl-Aetherigen $= C_2\,O_2 \,.\, C_2\,H_4 \,.\, C_2\,H_8\,O_2$ an dessen Stelle enthält, bei übrigens gleicher Constitution, so unterscheiden sich beide Substanzen ihren Elementen nach um 8 Atome Kohlenstoff; die Siedhitze der ersten wird aber durch die Kohlensäure und das Trifor-

myl um $90° + 3 \times 52° = 90° + 156° = 246°$ erhöht, die Siedhitze der zweiten durch das Elayl, das Kohlenoxyd und Aetherigen nur um $17° + 57° + 51° = 125°$; ihre Siedhitze muss daher um $246° - 125° = 121°$ differiren. Der Essigäther und Benzoëholzäther sind in diesem Fall.

Der Essigäther ist $= C_2 H_4 . C_2 O_2 . C_2 H_4 . C_2 H_8 O_2$.

Der Benzoëholzäther ist $= C_2 H_4 . C_2 O_4 . (C_4 H_4)_3$

sie unterscheiden sich genau, wie oben angegeben wurde; ihre beobachtete Siedhitzedifferenz beträgt 124°.

In gleichem Verhältniss stehen der Butteräther und der Zimmtäther, nur tritt hier noch ausserdem ein Aequivalent Formyl im Zimmtäther an die Stelle eines Aequivalents Methylen im Butteräther; ihre Siedhitze differirt daher noch um $52° - 21° = 31°$; im Ganzen daher um $121° + 31° = 152°$; die beobachtete Differenz ist 150°.

Ich erwähne diese Fälle, weil sich die genannten Paare blos um eine Anzahl Kohlenstoffatome ihrer Zusammensetzung nach, und merkwürdigerweise um nahe gleichviel Grade ihrer Siedhitze nach unterscheiden, wenn man die Siedhitzedifferenz auf gleich viel Kohlenstoffatome zurückführt. Man sieht hieraus, wie zusammengesetzt eine auf den ersten Blick scheinbar einfache Relation sein kann, wenn man versucht, ihr näher auf den Grund zu gehen.

Ich stelle diese Relationen, deren Erklärung nun schon theilweise gegeben ist, hier zusammen.

1.

Formel	Vol.	Name	Siedhitze	Differenz
$C_{10} H_{20} O_4$	4 Vol.	Butterholzäther	102° Pelouze u. Gélis	$\frac{107°}{4} = 27°$
$C_{18} H_{20} O_4$	4 Vol.	Benzoëäther	209° Dumas	

2.

Formel	Vol.	Name	Siedhitze	Differenz
$C_8 H_{16} O_4$	4 Vol.	Essigäther	74° Dumas	$\frac{124°}{4} = 31°$
$C_{16} H_{16} O_4$	4 Vol.	Benzoëholzäther	198.°5 Dumas	

3.

Formel	Vol.	Name	Siedhitze	Differenz
$C_{12} H_{24} O_4$	4 Vol.	Butteräther	110° Pelouze und Gélis	$\frac{150°}{5} = 30°$
$C_{22} H_{24} O_4$	?	Zimmtäther	260° Marchand	

			Siedhitze	Differenz
		4.		
$C_6 H_{12} O_4$	4 Vol.	Ameisenäther	53° Liebig	$\frac{129^\circ}{4} = 32,°2$
$C_{14} H_{12} O_4$	4 Vol.	Salicylhydrür	182° Ettling	
		5.		
$C_6 H_{18} O_2$	4 Vol.	Essiggeist	55,°6 Dumas	$\frac{124^\circ}{4} = 31°$
$C_{14} H_{12} O_2$	?	Bittermandelöl	180° Laurent	
		6.		
$C_6 H_{12} O_4$	4 Vol.	Methylal	42° Malagati	32°.
$C_8 H_{16} O_4$	4 Vol.	Essigäther	74° Dumas	

Merkwürdigerweise ist bei diesen Paaren die Siedhitzedifferenz eben so gross, als wir sie im §. 43 bei den entsprechenden Methylen- und Formylverbindungen gefunden haben, die sich gleichfalls nur um ein oder mehrere Aequivalente Kohlenstoff ihrer Zusammensetzung nach unterscheiden.

Ich wage nicht, aus *diesen* Relationen für die 3 letzten Paare, nämlich das Salicylhydrür, den Essiggeist, das Bittermandelöl und das Methylal eine Erklärung zu versuchen; ich gebe diese Relationen nur an, weil sie vielleicht später nützlich werden können.

§. 47.

Wenn von zwei Substanzen die eine Bimethylen $= (C_2 H_4)_2$, die andere statt dessen bei übrigens gleicher Constitution Kohlenoxyd-Aetherigen $= C_2 O_2 . C_2 H_8 O_2$ enthält, so unterscheiden sie sich ihrer Zusammensetzung nach um 4 Atome Sauerstoff. Das Bimethylen erhöht die Siedhitze um 42°; das Kohlenoxyd-Aetherigen um $57° + 51° = 108°$; die Siedhitzedifferenz beider Substanzen muss daher $108° - 42° = 66°$ oder auf jedes Aequivalent Sauerstoff 33° betragen. Enthält nun noch die zweite Substanz ein Aequivalent Elayl, während die erste ein Aequivalent Methylen an gleicher Stelle enthält, so differirt die Siedhitze beider Substanzen nur um $66° - 4° = 62°$, also für jedes Aequivalent Sauerstoff um 31°. In diesem

Verhältniss stehen Caoutchen und Essigäther, Oleën und buttersaures Aethyloxyd, und wir erhalten aus demselben eine neue Bestätigung unserer im §. 43 ausgesprochenen Ansicht, dass das Caoutchen und das Oleën reine Methylenverbindungen seien.

Wenn von zwei Substanzen die eine Formyl $= C_4 H_4$, die andere Methylen-Kohlensäure $= C_2 O_4 . C_2 H_4$ bei übrigens gleicher Constitution enthält, so unterscheiden sie sich ebenfalls um 4 Atome Sauerstoff ihrer Zusammensetzung nach. Das Formyl erhöht die Siedhitze um 52°; das Methylen um 21°, die Kohlensäure um 90°, beide zusammen also um 90° + 21° = 111°; die Siedhitzedifferenz beider Substanzen muss daher 111° — 52° = 59° und auf Ein Aequivalent Sauerstoff bezogen also 29° betragen. Diess ist merkwürdigerweise sehr nahe die gleiche Differenz, wie im vorigen Fall. In diesem Verhältnisse stehen Cinnamin und benzoësaures Methyloxyd.

Salicylsaures Methyloxyd.

Wenn von zwei Substanzen die Eine Biformyl- $(C_4 H_4)_2$, die andere Bimethylen-Kohlenoxyd-Kohlensäure $= (C_2 H_4)_2 . C_2 O_2 . C_2 O_4$ enthält, bei übrigens gleicher Constitution, so unterscheiden sie sich ihrer Elementarzusammensetzung nach um 6 Atome Sauerstoff. Das Biformyl erhöht die Siedhitze um 2 × 52° = 104°; das Bimethylen um 2 × 21° = 42°; das Kohlenoxyd um 57°, die Kohlensäure um 90°, alle drei zusammen also um 42° + 57° + 90° = 189°; die Siedhitzedifferenz dieser Substanzen muss daher 189° — 104° = 85°, oder auf ein Aequivalent Sauerstoff bezogen $\frac{85}{3} = 28°$ betragen. Das ist abermals nahe derselbe Werth, wie in den vorigen beiden Fällen. Diese Relation scheint statt zu finden zwischen Cinnamin $= (C_4 H_4)_4$ und salicylsaurem Methyloxyd $= (C_2 H_4)_2 . C_2 O_2 . C_2 O_4 . (C_4 H_4)_2$. Berechnen wir nach dieser Ansicht von der Constitution des salicylsauren Methyloxyds seine Siedhitze. Das Benzin $= (C_4 H_4)_3$ siedet bei 86°; $(C_4 H_4)_2$, siedet also bei 86° — 52° = 34°; dazu 57° für das Kohlenoxyd, 90° für die Kohlensäure und 2 × 21° = 42° für das Bimethylen; diess

giebt: $34° + 57° + 90° + 42° = 223°$; *Cahours* hat beobachtet 222°.

Ich stelle nun die hier besprochenen Relationen, welche fast genau die gleiche Siedhitzedifferenz für jedes Aequivalent Sauerstoff geben, um welches sich die Elementarzusammensetzung der betreffenden Sustanzen unterscheidet, hier zusammen.

1.

			Siedhitze	Differenz
$C_8 H_{16}$	? Vol.	Caoutchen	14°.5 Bouchardat	$\frac{59°.5}{2} = 29°.8$
$C_8 H_{16} O_4$	4 Vol.	Essigäther	74° Dumas	

2.

$C_{12} H_{24}$	4 Vol.	Oleën	55° Frémy	$\frac{50°}{2} = 27.°5$
$C_{12} H_{24} O_4$	4 Vol.	Buttersaures Methyloxyd	110° Pelouze und Gélis	

3.

$C_{16} H_{16}$	4 Vol.	Cinnamin	140° Gerhardt und Cahours	$\frac{58°.5}{2} = 29.°3$
$C_{16} H_{16} O_4$	4 Vol.	Benzoësaures Methyloxyd	198°.5 Dumas	

4.

$C_{16} H_{16}$	4 Vol.	Cinnamin	140° Gerhardt und Cahours	$\frac{82°}{3} = 27°.3$
$C_{16} H_{16} O_6$	? Vol.	Salicylsaures Methyloxyd	222° Cahours	

Es bleibt immer merkwürdig, dass in all' diesen, sicherlich wesentlich verschiedenen Fällen doch stets nahe die gleiche Siedhitzedifferenz für jedes Aequivalent Sauerstoff hervortritt.

Die Relationen der beiden letzten Paragraphe scheinen mir eben so viele Verificationen der Annahme, dass sich das Benzin als Triformyl betrachten lasse, das Caoutchen als Tetramethylen u. s. fort.

§. 48.

Das Retinyl = $C_{18}H_{24}$ lässt sich als Trimethylen-Benzin betrachten; seine Siedhitze berechnet sich hiernach zu 86°, als der Siedhitze des Benzins, + 3 × 21° = 63°, d. i. zu 149°. *Walter* hat beobachtet 150°. Vergleichen wir das Retinyl mit dem isomeren Cumin, dessen Siedhitze *Gerhardt* und *Cahours* zu 144° beobachtet haben, so scheint der Unterschied beider blos darin zu liegen, dass das Cumin ein Aequivalent Elayl enthält, statt eines Aequivalents Methylen des Retinyls. Das Cumin wäre daher Bimethylen-Elayl-Benzin; seine Siedhitze berechnet sich zu 145°; beobachtet ist 144°. Statt des Cumins wird also streng genommen das isomere Retinyl in die Reihe des §. 7 zu setzen sein.

Im §. 9 schien es, als ob sich der Zimmtäther aus dem Cumin durch Eintritt von zwei Aequivalenten Kohlenoxyd ableiten lasse. Wir können diesen Anschein nunmehr auf seinen wahren Sinn zurückführen. Das Cumin ist Bimethylen-Elayl-Triformyl; der Zimmtäther nach §. 42 Biëlayl-Tetraformyl-Kohlensäure; das erste enthält Bimethylen an der Stelle, an welcher der zweite Elayl-Formyl-Kohlensäure, bei übrigens gleicher Constitution, enthält. Das Bimethylen des ersteren erhöht die Siedhitze um 2 × 21° = 42°; das Elayl-Formyl des letzteren erhöht sie um 17° + 52° = 69° und die Kohlensäure um 90°, zusammen also um 69° + 90° = 159°; die Siedhitzedifferenz beider Substanzen muss also sein: 159° — 42° = 117°; beobachtet ist 116°. Beide Substanzen unterscheiden sich ihrer Elementarzusammensetzung nach um die Elemente von zwei Aequivalenten Kohlenoxyd; führt man ihre Siedhitzedifferenz auf Ein Aequivalent Kohlenoxyd zurück, so ist sie $\frac{117}{2}$ = 58.°5, d. i. sehr nahe eben so viel, als der wirkliche Einfluss des Kohlenoxyds. Man wird nun einsehen, dass das genannte Paar so wenig als das vierte und fünfte Paar des §. 9 unter die Kohlenoxydverbindungen zu rechnen ist; aber ich liess sie dort stehen, weil ich nichts an dem Weg verändern wollte, den ich bei Entwicklung meiner Ansichten eingeschlagen habe. Auf diesem Wege mussten sich aber jene drei Paare von Anfang mit den Kohlenoxydverbindungen in eine Reihe stellen.

§. 49.

Molecularvolum des Formyls und der Kohlensäure.

Vergleichen wir zunächst die Molecularvolume derjenigen Substanzen, welche sich nach §. 42 um ein oder mehrere Aequivalente Formyl unterscheiden; so weit die vorliegenden Beobachtungen diesen Vergleich möglich machen. Sie sind:

1.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_{10}H_{16}$	Kohlenwasserstoff B.	1.709 bei 14°	68	95.9	$\frac{42.0}{2} = 21.0$
		Couërbe			
$C_{18}H_{24}$	Retinyl	0.87 bei 13°	120	137.9	
		Pelletier u. Walter			

2.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_{12}H_{20}$	Naphtha	0.758 bei 19°	82	108.1	$\frac{47.5}{2} = 23.7$
		Saussure			
$C_{20}H_{28}$	Camphogen	0.860 bei 13°	134	155.6	
		Delalande			

3.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_{12}H_{20}O_8$	Oxaläther	1.093 bei 7°.5	146	133.6	26.5
		Dumas u. Boullay			
$C_{16}H_{24}O_8$	Aconitäther	1.074 bei 14°	172	160.1	
		Crasso			

Die Differenz nähert sich auch hier einem constanten Werth. Die Differenz muss kleiner werden, wenn die Substanz von grösserem Volum einen verhältnissmässig grösseren Abstand von der Siedhitze hat; der Unterschied in der Siedhitze beträgt beim dritten Paar nur halb so viel, als beim ersten und zweiten Paare; die Volumdifferenz beim ersten und zweiten Paar ist in der That etwas kleiner, als beim vierten Paar. Aber diese Differenz ist offenbar zu gross, als dass wir sie für ein Componentenvolum gleich dem des Methylens und Kohlenoxyds halten könnten.

Sie ist merkwürdiger Weise gleich der Differenz, welche sich für Substanzen ergibt, die sich um ein Aequivalent Kohlensäure unterscheiden.

Vergleichen wir die Kohlensäure-Verbindungen, z. B. den Valerianäther und Bernsteinäther.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_{14} H_{28} O_4$	Valerianäther	0.894 bei 13° Otto	130	145.4	22.6
$C_{16} H_{28} O_8$	Bernsteinäther	1.036 bei 15° d'Arcet	174	168.0	

Die Siedhitze dieses Paars differirt um 90°; die Siedhitze der zwei ersten Paare der vorigen Gruppe um 100° bis 108°. Die Volumdifferenz fällt wie man sieht genau so aus, wie sie ausfallen muss, wenn man annimmt, Kohlensäure = $C_2 O_4$ und Formyl = $C_4 H_4$ haben in liquiden Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen gleiches Volum.

Wenn aber $C_2 H_4$, $C_2 O_2$ und $H_4 O_2$ unter einander gleiches Volum haben, wenn ferner $C_2 O_4$ und $C_4 H_4$ unter einander ebenfalls gleiches Volum haben, und zwar ein grösseres, als die vorigen Componenten, so ist sehr wahrscheinlich, dass den Elementen C_2, O_2 und H_4 überall gleiches Volum zukommt.

Prüfen wir diese Ansicht durch die Grösse der Volumdifferenzen. Holzgeist und Essigsäurehydrat haben eine Siedhitzedifferenz von 58° bis 60°; sie unterscheiden sich um ein Aequivalent Kohlenoxyd = $C_2 O_2$. Ihre Volumdifferenz beträgt 16.3 nach §. 10. Wenn die Elemente, wie angeführt wurde, mit gleichem Volum in Verbindungen eingehen, so muss $C_2 O_4$ und $C_4 H_4$ ein Volum haben, welches $\frac{3}{2}$ mal so gross ist, als das Volum von $C_2 O_2$. Es ist aber $\frac{3}{2}$ mal 16.3 = 24.5, ein Werth, der genau zwischen die Grenzwerthe fällt, die wir für $C_2 O_4$ und $C_4 H_4$ wirklich gefunden haben. Essigsäure und Valeriansäure haben eine Siedhitzedifferenz von 63°. Ihr Volum differirt für jedes Aequivalent Methylen um 17.5; das $\frac{3}{2}$fache davon ist 26.2, genau wie in der vierten Gruppe der Formylverbindungen, deren Siedhitze um 52° differirt.

§. 50.

Molecularvolum des Kohlenstoffs.

Vergleichen wir ferner die im §. 46 angeführten Verbindungen, welche sich um zwei oder mehrere Atome Kohlenstoff unterscheiden.

1.

		Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_6 H_{12} O_4$	Ameisenäther	0.912 bei ? Liebig	74	81.1	$\frac{22.9}{4} = 5.7$
$C_{14} H_{12} O_4$	Salicylhydrür	1.1731 bei 13°.5 Piria	122	104.0	

2.

$C_6 H_{16} O_4$	Methylal	0.8551 bei ? Malaguti	76	88.9	12.7
$C_8 H_{16} O_4$	Essigäther	0.866 bei 7° Dumas	88	101.6	

3.

$C_8 H_{16} O_4$	Essigäther	0.866 bei 7° Dumas	88	101.6	$\frac{22.0}{4} = 5.5$
$C_{14} H_{16} O_4$	benzoësaures Methyloxyd	1.1 bei 17° Dumas	136	123.6	

Bei einer Siedhitzedifferenz von 100° bis 108° war die Volumdifferenz zweier Substanzen, welche sich um $C_4 H_4$ unterscheiden, 21.0 bis 23.7. Bei der gleichen Siedhitzedifferenz müsste die Volumdifferenz für C_2 nur $\frac{1}{3}$ jener Differenz seyn, wenn C_2 und H_4 mit gleichen Volumen in den Flüssigkeiten enthalten sind. Der dritte Theil jener Differenz ist aber 7.0 bis 7.9. Für eine Siedhitzedifferenz von 128° müsste die Volumdifferenz daher noch etwas kleiner als 7.0 bis 7.9 seyn. Wir finden sie für diese Siedhitzedifferenz im ersten und dritten Paar = 5.5 bis 5.7; also mit der Voraussetzung im Allgemeinen übereinstimmend. Das zweite Paar stimmt nicht mit der Voraussetzung überein. Es scheint gleichwohl, dass zwei

Atome Kohlenstoff in Flüssigkeiten, wenigstens genährt, den dritten Theil des Volums von einem Aequivalent Formyl einnehmen; die Hälfte des Volums von einem Aequivalent Methylen, Elayl oder Kohlenoxyd u. s. f.

§. 51.

Molecularvolum des Sauerstoffs.

Vergleichen wir auch noch die Molecularvolume der im §. 48 angeführten Substanzen, welche sich um ein oder mehrere Aequivalente Sauerstoff unterscheiden.

			Dichtigkeit	Äquiv. Gew.	Molec. Volum	Differenz
$C_8 H_{16}$	?	Caoutchen	0.65 bei -2^0 Bouchardat	56	86.2	$\frac{15.4}{2} = 7.7$
$C_8 H_{16} O_4$	4 Vol.	Essigäther	0.866 bei 7^0 Dumas	88	101.6	

Nur dieses Paar erlaubt meines Wissens einen Vergleich. Beide Paare haben eine Siedhitzedifferenz von 60°. Wir finden für O_2 die Differenz 7.7, das ist aber, wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, der dritte Theil der Volumdifferenz, welche wir für $C_4 H_4$ und $C_2 O_4$ gefunden haben. Es bestätigt sich daher auch die Annahme, dass das Volum des Sauerstoffs $= O_2$ gleich sei dem Volum von H_4 und C_2.

Diese Betrachtungen scheinen mir hinreichend, um die Annahme zu motiviren, dass die Elemente in Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen mit gleichem Volum enthalten sind.

Ich muss dieselbe jedoch nun noch einer anderweitigen Prüfung unterwerfen.

§. 52.

Vorausbestimmung des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten.

Die bisherigen Untersuchungen haben nun ergeben, dass das Methylen und Elayl $= C_2 H_4$, das Kohlenoxyd $= C_2 O_2$ und

das Hydratwasser $= H_4 O_2$, bei correspondirenden Abständen von der Siedhitze stets mit merklich *gleichem* Volum in den Flüssigkeiten enthalten sind; dass das Formyl $= C_4 H_4$ und die Kohlensäure $= C_2 O_4$, ebenfalls mit merklich gleichem, und zwar dem $\frac{3}{2}$fachen Volum, als die vorigen Componenten in Verbindungen eingehen. Daraus war aber zu schliessen, dass das Volum der Elemente H_4, C_2, O_2 bei correspondirenden Abständen von der Siedhitze merklich dasselbe seyn müsse. Diese Ansicht bestätigte sich, wie wir sahen, genügend für den Sauerstoff und Kohlenstoff. Das Molecularvolum einer organischen Flüssigkeit ist daher die Summe der gleichen Volume ihrer Elemente H_4, C_2, O_2.

Nehmen wir irgend eine Substanz, z. B. den Aconitäther $= C_{16} H_{24} O_8$; so ist das Molecularvolum derselben zusammengesetzt aus 8mal dem Volum von C_2, 6mal dem Volum von H_4, und 4mal dem Volum von O_2, und da die Volume dieser Elemente merklich gleich sind, aus $8 + 6 + 4 = 18$ gleichen Volumen; oder das Molecularvolum des Aconitäthers ist 18; das einzelne Volum hat aber einen Werth, welcher abhängig ist von dem Abstand von der Siedhitze, bei welchem die Messung statt gefunden hat. Ein anderes Beispiel: das Retinyl $= C_{18} H_{24}$ enthält 9mal das Volum von C_2 und 6mal das Volum von H_4, also $9 + 6 = 15$ Volume u. s. f. Kennt man also nur ein für allemal den Werth eines Volums für alle verschiedenen Abstände von der Siedhitze, so lässt sich das Molecularvolum und auch das specifische Gewicht einer Verbindung angeben, deren Elementarzusammensetzung und Siedhitze bekannt ist.

Ich berechne im Nachfolgenden aus dem Molecularvolum des Alkohols die Moleculravolume aller Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde, deren Elementarzusammensetzung, Siedhitze, und spec. Gewicht meines Wissens (ohne dass ich ängstlich nach allen vorhandenen Angaben gesucht hätte) beobachtet ist. Der Alkohol ist $C_4 H_{12} O_2$, er enthält also 2mal das Volum von C_2, 3mal das Volum von H_4, und 1mal das Volum von O_2; er enthält $2 + 3 + 1 = 6$ einfache Volume. Um die Grösse eines Volums für irgend einen Abstand von der Siedhitze zu finden, hat man also nur das für diesen Abstand von der Siedhitze beobachtete Volum des Alkohols mit 6 zu dividiren. *Gay-Lussac*

hat die Contractionen des Alkohols von der Siedhitze ab bis zu 70° unterhalb derselben gemessen (man vergl. §. 54); die Grösse eines Volums ist also für alle Abstände von der Siedhitze bis zu 70° unterhalb derselben aus dem Alkohol durch Beobachtung gegeben. Ich lege bei diesen Rechnungen das Atom des Wasserstoff $= H_2$ als Einheit zu Grunde, und nehme als Atomgewicht von C die Zahl 6, als Atomgewicht von O die Zahl 8. Auf diese Weise berechnet sich als Grösse eines Volums aus den Beobachtungen von *Gay-Lussac* am Alkohol:

Für	einen	Abstand	von	0°	unter	Siedhitze	10.379.
„	„	„	„	10°	„	„	10.262.
„	„	„	„	20°	„	„	10.136.
„	„	„	„	30°	„	„	10.022.
„	„	„	„	40°	„	„	9.905.
„	„	„	„	50°	„	„	9.794.
„	„	„	„	60°	„	„	9.691.
„	„	„	„	70°	„	„	9.601.

Es ist jedoch erforderlich, die Grösse der Einheit des Molecularvolums für viel grössere Abstände von der Siedhitze zu kennen. Um hiebei alles Willkürliche zu vermeiden, setze ich die obigen aus den unmittelbaren Beobachtungen von *Gay-Lussac* hervorgehenden Werthe nach dem Princip fort, dass die zweiten Differenzen in der Aenderung des Volums von 10° zu 10° constant seien, dass die Contractionen um einen constanten Werth abnehmen. Obige Volume differiren von 10° bis 20°, wo sie am grössten sind, um 0.126, von 60° bis 70° um 0.090, die Aenderung der Differenz von 0° bis 70° unter Siedhitze ist also im Durchschnitt von 10° zu 10° der 7te Theil von 0.126 — 0.090, d. i. der 7te Theil von 0.036; also 0.005; ich nehme daher die zweite Differenz constant zu 0.005 an, und beginne mit der ersten Differenz 0.090 zwischen 70° und 80°. Auf diese Weise setzt sich obige Reihe fort, wie folgt:

Die Grösse der Einheit des Molecularvolums für einen Abstand von der Siedhitze:

von 80°	ist	9.511;	von 130°	ist	9.136;
„ 90°	„	9.426;	„ 140°	„	9.076;
„ 100°	„	9.346;	„ 150°	„	9.021;
„ 110°	„	9.271;	„ 160°	„	8.971;
„ 120°	„	9.201;	„ 170°	„	8.926;

von 180° ist 8.886; von 220° ist 8.776;
„ 190° „ 8.851; „ 230° „ 8.761;
„ 200° „ 8.821; „ 240° „ 8.751;
„ 210° „ 8.796; „ 250° „ 8.746.

Die Molecularvolume der einzelnen Substanzen berechnen sich nun, wie folgendes Beispiel zeigt.

Wir haben oben gesehen, dass der Aconitäther = $C_{16} H_{24} O_8$ seiner Elementarzusammensetzung nach 18 Volumeinheiten enthalten müsse. Er siedet nach *Crasso* bei 236°; sein specifisches Gewicht hat *Crasso* beobachtet zu 1.074 bei 14°, also bei 236° — 14° = 222° unter Siedhitze. Bei 220° unter Siedhitze ist die Molecularvolumeinheit nach obiger Tafel = 8.776; das Molecularvolum des Aconitäthers bei 220° unter Siedhitze ist daher 18 × 8.776 = 158.0; aus *Crasso's* Messung des specifischen Gewichts bei 222° unter Siedhitze berechnet es sich zu 160.1. Dividirt man das Aequivalent des Aconitäthers mit dem berechneten Molecularvolum = 158.0, so erhält man das berechnete specifische Gewicht des Aconitäthers bei 12° = 1.089; *Crasso* hat beobachtet 1.074 bei 14°. Auf diese Weise sind alle folgenden Rechnungen gemacht.

1) *Wasser* = $H_4 O_2$; Volumzahl 2; Aequivalent = 18; Siedhitze = 100°.
Dichtigkeit berechnet = 0.963 bei 0°.
„ beobachtet = 1.000 bei 4°.
Volum berechnet = 18.7 bei 100° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 18.0 „ 96° „ „

2) *Holzgeist* = $C_2 H_8 O_2$; Volumzahl 4; Aequivalent 32; Siedhitze = 60° *Dumas*.
Dichtigkeit berechnet = 0.808 bei 20°.
„ beobachtet = 0.798 bei 20°. *Dumas*.
Volum berechnet = 39.6 bei 40° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 40.1 „ 40° „ „

3) *Ameisensäure-Hydrat* = $C_2 H_4 O_4$; Volumzahl 4; Aequivalent 46; Siedhitze = 100° *Bineau*.
Dichtigkeit berechnet = 1.220 bei 10°.
„ beobachtet = 1.2353 bei 12° *Bineau*.
Volum berechnet = 37.7 bei 90° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 37.2 „ 88° „ „

4) *Aldehyd* = $C_4 H_8 O_2$; Volumzahl = 5; Aequivalent = 44; Siedhitze = 21°.8 *Liebig*.
Dichtigkeit berechnet = 0.848 bei 22°.
„ beobachtet = 0.790 „ 18° *Liebig*.
Volum berechnet = 51.9 bei 0° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 55.7 „ 4° „ „

5) *Alkohol* = $C_4 H_{12} O_2$; Volumzahl 6; Aequivalent = 46; Siedhitze = 78°.4 *Gay-Lussac*
Dichtigkeit berechnet bei 18° = 0.79235.
„ beobachtet „ 18° = 0.79235.
Volum berechnet = 58.1 bei 60° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 58.1 „ 60° „ „

6) *Essigsäure-Hydrat* = $C_4 H_8 O_4$; Volumzahl 6; Aequivalent = 60. Siedhitze = 120° *Dumas*.
Dichtigkeit berechnet = 1.0695 bei 20°.
„ beobachtet = 1.063 „ 17° *Dumas*.
Volum berechnet = 56.1 bei 100° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 56.4 „ 103° „ „

7) *Aceton* = $C_6 H_{12} O_2$; Volumzahl = 7; Aequivalent = 58; Siedhitze = 56° bis 59° *Dumas, Robiquet*.
Dichtigkeit berechnet = 0.837 bei 16°.
„ beobachtet = 0 7921 bei 18° *Dumas*; 0.7975 bei 13° *Robiquet*.
Volum berechnet = 69.3 bei 40° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 73.2 „ 38° „ „

8) *Ameisenäther* = $C_6 H_{12} O_4$; Volumzahl = 8; Aequivalent = 74; Siedhitze = 53° *Liebig*.
Dichtigkeit berechnet = 0.923 bei 23°.
„ beobachtet = 0.912 „ ? *Liebig*.
Volum berechnet = 80.2 bei 30° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 81.1 „ ? „ „

9) *Essigsaures Methyloxyd* = $C_6 H_{12} O_4$; Volumzahl = 8; Aequivalent = 74; Siedhitze = 58° *Dumas*.
Dichtigkeit berechnet = 0.934 bei 22°.
„ beobachtet = 0.919 „ 22° *Dumas*.
Volum berechnet = 79.2 bei 40° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 80.5 „ 40° „ „

10) *Caoutchen* = $C_8 H_{16}$; Volumzahl = 8; Aequivalent = 56; Siedhitze = 14°.5 *Bouchardat.*
Dichtigkeit berechnet = 0.69 bei — 5°.
„ beobachtet = 0.65 „ — 2° *Bouchardat.*
Volum berechnet = 81.1 bei 20° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 86.2 „ 17° „ „

11) *Benzin* = $C_{12} H_{12}$; Volumzahl = 9; Aequivalent = 78; Siedhitze = 86° *Mitscherlich.*
Dichtigkeit berechnet = 0.90 bei 16°.
„ beobachtet = 0.85 „ 15° *Mitscherlich.*
Volum berechnet = 86.4 bei 70° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 91.8 „ 71° „ „

12) *Methylal* = $C_6 H_{16} O_4$; Volumzahl = 9; Aequivalent = 76; Siedhitze = 42° *Malaguti.*
Dichtigkeit berechnet = 0.843 bei 12°.
„ beobachtet = 0.8551 bei ? *Malaguti.*
Volum berechnet = 90.2 bei 30° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 88.9 „ ? „ „

13) *Buttersäure-Hydrat* = $C_8 H_{16} O_4$; Volumzahl = 10; Aequivalent = 88; Siedhitze = 164° *Pelouze* und *Gélis.*
Dichtigkeit berechnet = 0.976 bei 14°.
„ beobachtet = 0.963 „ 15° *Pelouze* und *Gélis*; 0.9765 bei 25° *Chevreul.*
Volum berechnet = 90.2 bei 150° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 91.4 „ 149° „ „

14) *Aether* = $C_8 H_{20} O_2$; Volumzahl = 10; Aequivalent = 74; Siedhitze = 35°.7 *Gay-Lussac.*
Dichtigkeit berechnet = 0.721 bei 26°.
„ beobachtet = 0.7119 bei 25° *Gay-Lussac.*
Volum berechnet = 102.6 bei 10° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 103.9 „ 11° „ „

15) *Essigäther* = $C_8 H_{16} O_4$; Volumzahl = 10; Aequivalent = 88; Siedhitze = 74° *Dumas.*
Dichtigkeit berechnet = 0.917 bei 4°.
„ beobachtet = 0.866 „ 7° *Thénard*; 0.89 *Liebig's* Angabe.

Volum berechnet = 96.0 bei 70° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 101.6 bei 67° unter Siedhitze.

16) *Retinnaphtha* oder *Benzoën* = $C_{14} H_{16}$; Volumzahl = 11; Aequivalent = 92; Siedhitze = 108° *Déville, Walter.*
Dichtigkeit berechnet = 0.887 bei 18°.
„ beobachtet = 0.87 „ 18° *Déville*
Volum berechnet = 103.7 bei 90° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 105.7 „ 90° „ „

17) *Naphtha* = $C_{12} H_{20}$; Volumzahl = 11; Aequivalent = 82; Siedhitze = 86° *Saussure.*
Dichtigkeit berechnet = 0.776 bei 16°.
„ beobachtet = 0 758 „ 19° *Saussure.*
Volum berechnet = 105.6 bei 70° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 108.2 „ 67° „ „

18) *Eupion* = $C_{10} H_{24}$; Volumzahl = 11; Aequivalent = 72; Siedhitze = 47° *Hess.*
Dichtigkeit berechnet = 0.653 bei 17°.
„ beobachtet = 0.655 „ 20° *Hess.*
Volum berechnet = 110.2 bei 30° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 109 9 „ 27° „ „

19) *Kartoffelfuselöl* = $C_{10} H_{24} O_2$; Volumzahl = 12; Aequivalent = 88; Siedhitze = 132° *Cahours.*
Dichtigkeit berechnet = 0.797 bei 12°.
„ beobachtet = 0.8184 bei 15° *Cahours.*
Volum berechnet = 110.4 bei 120° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 107.5 „ 117° „ „

20) *Valeriansäure-Hydrat* = $C_{10} H_{20} O_4$; Volumzahl = 12; Aequivalent = 102; Siedhitze = 175° *Dumas* und *Stass.*
Dichtigkeit berechnet = 0.947 bei 15°.
„ beobachtet = 0.937 „ 10° *Dumas* und *Stass.*
Volum berechnet = 107.7 bei 160° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 108.9 „ 165° „ „

21) *Salicylige Säure* = $C_{14} H_{12} O_4$; Volumzahl = 12; Aequivalent = 122; Siedhitze = 196° *Piria.*
Dichtigkeit berechnet = 1.144 bei 16°.
„ beobachtet = 1.1731 bei 14° *Piria.*

Volum berechnet = 106.6 bei 180° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 104.0 „ 182° „ „

22) *Kohlensäure-Aether* = $C_{10} H_{20} O_6$; Volumzahl = 13; Aequivalent = 118; Siedhitze = 125° bis 126° *Ettling*.
Dichtigkeit berechnet = 0.979 bei 15°.
„ beobachtet = 0.975 „ 19° *Ettling*.
Volum berechnet = 120.5 bei 110° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 121.0 „ 106° „ „

23) *Benzoësaures Methyloxyd* = $C_{16} H_{16} O_4$; Volumzahl = 14; Aequivalent = 136; Siedhitze = 198°.5 *Dumas*.
Dichtigkeit berechnet = 1.093 bei 19°.
„ beobachtet = 1.1 bei 17° *Dumas*.
Volum berechnet = 124.4 bei 180° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 123.6 „ 182° „ „

24) *Salicylsaures Methyloxyd* = $C_{16} H_{16} O_6$; Volumzahl = 15; Aequivalent = 152; Siedhitze = 222° *Cahours*.
Dichtigkeit berechnet = 1.152 bei 12°.
„ beobachtet = 1.18 „ 10° *Cahours*.
Volum berechnet = 131.9 bei 210° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 128.8 „ 212° „ „

25) *Oxaläther* = $C_{12} H_{20} O_8$; Volumzahl = 15; Aequivalent = 146; Siedhitze = 183° bis 184° *Dumas* und *Boullay*.
Dichtigkeit berechnet = 1.095 bei 4°.
„ beobachtet = 1.093 „ 7°.5 *Dumas* u. *Boullay*.
Volum berechnet = 133.3 bei 180° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 133.6 „ 176° „ „

26) *Retinyl* $C_{18} H_{24}$; Volumzahl = 15; Aequivalent = 120; Siedhitze = 150° *Pelletier* und *Walter*.
Dichtigkeit berechnet = 0.882 bei 10°.
„ beobachtet = 0.87 „ 13° *Pelletier* u. *Walter*.
Volum berechnet = 136.1 bei 140° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 137.9 „ 137° „ „

27) *Benzoëäther* = $C_{18} H_{20} O_4$; Volumzahl = 16; Aequivalent = 150; Siedhitze = 209° *Dumas*.
Dichtigkeit berechnet = 1.063 bei 9°.
„ beobachtet = 1,0539 bei 10° *Dumas*.

Volum berechnet = 141.1 bei 200° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 142.3 „ 199° „ „
Dichtigkeit berechnet = 1.059 bei 19°.
„ beobachtet = 1.06 „ 18° *Déville.*
Volum berechnet = 141.6 bei 190° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 141.5 „ 191° „ „.

28) *Valerianäther* = $C_{14} H_{28} O_4$; Volumzahl = 16; Aequivalent = 130; Siedhitze = 134° *Otto.*
Dichtigkeit berechnet = 0.883 bei 14°.
„ beobachtet = 0.894 „ 13° *Otto.*
Volum berechnet = 147.2 bei 120° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 145.4 „ 121° „ „

29) *Camphogen* = $C_{20} H_{28}$; Volumzahl = 17; Aequivalent = 134; Siedhitze = 175° *Delalande.*
Dichtigkeit berechnet = 0.879 bei 15°.
„ beobachtet = 0.860 „ 13° *Delalande.*
Volum berechnet = 152.5 bei 160° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 155.8 „ 162° „ „

30) *Anisstearopten* = $C_{20} H_{24} O_2$, Volumzahl = 17; Aequivalent = 148; Siedhitze = 220° *Dumas.*
Dichtigkeit berechnet = 0.987 bei 20°.
„ beobachtet = 0.9849 bei 25° *Dumas.*
Volum berechnet = 150.0 bei 200° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 150.3 „ 195° „ „

31) *Peucyl, Terebilen* = $C_{20} H_{32}$; Volumzahl = 18; Aequivalent = 136; Siedhitze = 134° *Blanchet* und *Sell*; 135° *Déville.*
Dichtigkeit berechnet = 0.823 bei 4°.
„ beobachtet = 0.863 „ 8° *Déville.*
Volum berechnet = 164.4 bei 130° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 156.4 „ 127° „ „

32) *Terpentinöl* = $C_{20} H_{32}$; Volumzahl = 18; Aequivalent = 136; Siedhitze = 156° *Dumas.*
Dichtigkeit berechnet = 0.821 bei 26°.
„ beobachtet = 0.8392 bei 25° *Blanchet* u. *Sell.*
Volum berechnet = 164.4 bei 130° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 162.1 „ 130° „ „

33) *Citronenöl* = $C_{20}H_{32}$; Volumzahl = 18; Aequivalent = 136; Siedhitze = 167° *Saussure.*
Dichtigkeit berechnet = 0.833 bei 25°.
„ beobachtet = 0.847 „ 22° *Saussure.*
Volum berechnet = 163.3 bei 140° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 160.6 „ 143° „ „

34) *Elemiöl* = $C_{20}H_{32}$; Volumzahl = 18; Aequivalent = 136; Siedhitze = 174° *Déville.*
Dichtigkeit berechnet = 0.842 bei 14°.
„ beobachtet = 0.849 „ 12° *Déville.*
Volum berechnet = 161.5 bei 160° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 160.2 „ 162° „ „

35) *Caoutchin* = $C_{20}H_{32}$; Volumzahl = 18; Aequivalent = 136; Siedhitze = 172° *Himly.*
Dichtigkeit berechnet = 0.842 bei 12°.
„ beobachtet = 0.842 „ 15° *Himly.*
Volum berechnet = 161.5 bei 160° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 161.5 „ 157° „ „

36) *Pomeranzenöl* = $C_{20}H_{32}$; Volumzahl = 18; Aequivalent = 136; Siedhitze = 180° *Soubeiran* und *Capitaine.*
Dichtigkeit berechnet = 0.842 bei 20°.
„ beobachtet = 0.835 „ ? *Soubeiran* und *Capitaine.*
Volum berechnet = 161.5 bei 160° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 162.9 „ ? „ „

37) *Bergamottöl* = $C_{20}H_{32}$; Volumzahl = 18; Aequivalent = 136; Siedhitze = 195° *Soubeiran* und *Capitaine.*
Dichtigkeit berechnet = 0.851 bei 15°.
„ beobachtet = 0.850 „ ? *Soubeiran* u. *Capitaine.*
Volum berechnet = 159.9 bei 180° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 160.0 „ ? „ „

38) *Aconitäther* = $C_{16}H_{24}O_8$; Volumzahl = 18; Aequivalent = 172; Siedhitze = 236° *Crasso.*
Dichtigkeit berechnet = 1.089 bei 16°.
„ beobachtet = 1.074 „ 14° *Crasso.*

Volum berechnet = 158.0 bei 220° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 160.1 „ 222° „ „

39) ***Bernsteinäther*** = $C_{16} H_{28} O_8$; Volumzahl = 19; Aequivalent = 174; Siedhitze = 214° *d'Arcet.*
Dichtigkeit berechnet = 1.038 bei 14°.
„ beobachtet = 1.036 „ 15° *d'Arcet.*
Volum berechnet = 167.6 bei 200° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 168.0 „ 199° „ „

40) ***Oel aus Mentha pulegium*** = $C_{20} H_{32} O_2$; Volumzahl = 19; Aequivalent = 152; Siedhitze = 182° bis 188° ***Kane.***
Dichtigkeit berechnet = 0.900 bei 12° bis 18°.
„ beobachtet = 0.8955 bei ? ***Kane.***
Volum berechnet = 168.8 bei 180° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 169.7 „ ? „ „

41) ***Cajeputöl*** = $C_{20} H_{32} O_2$; Volumzahl = 19; Aequivalent = 152; Siedhitze = 175° ***Blanchet*** und ***Sell.***
Dichtigkeit berechnet = 0.887 bei 25°.
„ beobachtet = 0.9196 bis 0.9274 bei 25° ***Blanchet*** und ***Sell.***
Volum berechnet = 171.4 bei 150° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 163.9 bis 165.3 bei 150° unter Siedhitze.

42) ***Brenzcitronsäureäther*** = $C_{18} H_{28} O_8$; Volumzahl = 20; Aequivalent = 186; Siedhitze = 225° ***Malaguti.***
Dichtigkeit berechnet = 1.057 bei 15°.
„ beobachtet = 1.040 „ 18°.5 ***Malaguti.***
Volum berechnet = 175.9 bei 210° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 178.8 „ 206° „ „

43) ***Acetal*** = $C_{16} H_{36} O_6$; Volumzahl = 20; Aequivalent = 162; Siedhitze = 95° ***Döbereiner.***
Dichtigkeit berechnet = 0.844 bei 25°.
„ beobachtet = 0.823 „ 20° ***Berz. Ang.***
Volum berechnet = 192.0 bei 70° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 196.8 „ 75° „ „

44) ***Citronsäureäther*** = $C_{16} H_{28} O_{10}$; Volumzahl = 20; Aequivalent = 190; Siedhitze = 283° ***Malaguti.***

Dichtigkeit berechnet = 1.087 bei 33°.
„ beobachtet = 1.142 „ 21° *Malaguti.*
Volum berechnet = 174.9 bei 250° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 166.4 „ 262° „ „

45) *Brenzweinsäureäther* = $C_{18} H_{32} O_8$; Volumzahl = 21; Aequivalent = 188; Siedhitze = 218° *Malaguti.*
Dichtigkeit berechnet = 1.015 bei 18°.
„ beobachtet = 1.016 „ 18.°5 *Malaguti.*
Volum berechnet = 185.2 bei 200° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 185.0 „ 200° „ „

46) *Korkäther* = $C_{24} H_{44} O_8$; Volumzahl = 27; Aequivalent = 230; Siedhitze = 260° *Laurent.*
Dichtigkeit berechnet = 0.973 bei 20°.
„ beobachtet = 1.003 „ 18° *Laurent.*
Volum berechnet = 236.3 bei 240° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 229.3 „ 242° „ „

47) *Bergamottöl* = $C_{30} H_{52} O_2$, Volumzahl = 29; Aequivalent = 222; Siedhitze = 183° *Ohme.*
Dichtigkeit berechnet = 0.857 bei 13°.
„ beobachtet = 0.856 bei ? *Ohme.*
Volum berechnet = 258.9 bei 170° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 259.3 „ ? „ „

48) *Petrolen* = $C_{40} H_{64}$; Volumzahl = 36; Aequivalent = 272; Siedhitze = 280° *Boussingault.*
Dichtigkeit berechnet = 0.865 bei 30°.
„ beobachtet = 0.891 „ 21° *Boussingault.*
Volum berechnet = 314.8 bei 250° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 305.3 „ 259° „ „

49) *Weinöl B.* = $C_{40} H_{64}$; Volumzahl = 36; Aequivalent = 272; Siedhitze = 285° *Regnault.*
Dichtigkeit berechnet = 0.865 bei 35°.
„ beobachtet = 0.897 bei 17° *Regnault.*
Volum berechnet = 314.8 bei 250° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 303.2 „ 268° „ „

50) *Wachholderöl* (das weniger flüchtige) = $C_{40} H_{64}$; Volumzahl = 36; Aequivalent = 272; Siedhitze = 205° *Blanchet* und *Sell.*

Dichtigkeit berechnet = 0.850 bei 25°.
" beobachtet = 0.8784 " 25° *Blanchet* u. *Sell.*
Volum berechnet = 319.9 bei 180° unter Siedhitze.
" beobachtet = 309.7 " 180° " "

51) *Oenanthäther* = $C_{36} H_{72} O_6$; Volumzahl = 39; Aequivalent = 300; Siedhitze = 225° bis 230° *Liebig* und *Pelouze.*
Dichtigkeit berechnet = 0.874 bei 15° bis 20°.
" beobachtet = 0.862 " ? *Liebig* und *Pelouze.*
Volum berechnet = 343.0 bei 210° unter Siedhitze.
" beobachtet = 348.0 " ? " "

Diese zahlreichen Fälle sind wohl genügend, um das Gesetz evident zu machen. In allen beträgt die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung stets weniger als 5%; nur bei Aldehyd und Aceton, bei Caoutchen und Benzin beträgt sie etwas mehr als 5%. Die Differenz zwischen Theorie und Erfahrung scheint mir daher im Allgemeinen völlig innerhalb der Fehlergrenzen zu liegen, mit welchen die Beobachtungen noch behaftet sein können.

Es gibt einige wenige Sustanzen, bei welchen das Gesetz nicht genau bestätigt wird. Ich darf nach dem Vorhergehenden indess wohl voraussetzen, dass hier die Beobachtungen einer Revision bedürfen.

Ich will diese Fälle, in welchen sich keine genügende Uebereinstimmung zeigt, jedoch angeben; sie sind:

1) Das Aldehyd und Aceton, das Caoutchen und Benzin, wie ich schon erwähnt habe.

2) Das *Menthen* = $C_{20} H_{36}$; Volumzahl = 19; Aequivalent = 138; Siedhitze = 163° *Walter.* Dichtigkeit = 0.851 bei 21° *Walter.*
Volum berechnet = 172.4 bei 140° unter Siedhitze.
" beobachtet = 162.1 " 142° " "

3) *Retinol* = $C_{32} H_{32}$; Volumzahl = 24; Aequivalent = 208; Siedhitze = 238° *Walter.* Dichtigkeit = 0.9 *Walter.*
Volum berechnet = 211.1 bei 210° unter Siedhitze.
" beobachtet = 231.1 " ? " "

4) *Cubebenöl* = $C_{30} H_{48}$; Volumzahl = 27; Aequivalent =

204; Siedhitze = 250° bis 260° *Soubeiran* und *Capitaine.* Dichtigkeit = 0.929 *Soubeiran* und *Capitaine.*
Volum berechnet = 236.3 bei 240° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 219.6 „ ? „ „

5) *Cedren* = $C_{32}H_{32}$; Volumzahl = 29; Aequivalent = 218; Siedhitze = 237° *Walter.* Dichtigkeit = 0.984 bei 15° *Walter.*
Volum berechnet = 254.5 bei 220° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 221.5 „ 222° „ „

6) *Campheräther* = $C_{28}H_{48}O_4$; Volumzahl = 30; Aequivalent = 256. Siedhitze = 285° *Malaguti.* Dichtigkeit = 1.029 *Malaguti.*
Volum berechnet = 262.4 bei 250° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 248.6 „ ? „ „

7) *Aetherol* = $C_{32}H_{64}$; Volumzahl = 32; Aequivalent = 224; Siedhitze = 280° *Liebig.* Dichtigkeit = 0.921 *Liebig.*
Volum berechnet = 279.9 bei 250° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 243.2 „ ? „ „

8) *Heven* = $C_{32}H_{64}$; Volumzahl = 32; Aequivalent = 224; Siedhitze = 315° *Bouchardat.* Dichtigkeit = 0.921 bei 21°. *Bouchardat.*
Volum berechnet = 279.9 bei 250° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 243.2 „ 294° „ „

9) *Colophen* = $C_{40}H_{60}$; Volumzahl = 36; Aequivalent = 272; Siedhitze = 310° bis 315°. Dichtigkeit = 0.94 bei 9° *Déville.*
Volum berechnet = 312.9 bei 250° unter Siedhitze.
„ beobachtet = 288.3 „ 300° „ „

Die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung kann bei Benzin namentlich, und wohl auch bei Aldehyd, Aceton und Caoutchen auffallen. Die übrigen hier erwähnten Substanzen, welche keine genügende Uebereinstimmung zeigen, scheinen mir meist nicht einmal ihrer Elementarzusammensetzung nach mit hinreichender Sicherheit bekannt, als dass ein Einwurf gegen das Gesetz aus denselben entnommen werden könnte, oder dass daraus auf Condensationen geschlossen werden dürfte.

§. 53.

Im Jahre 1840 (Poggendorff's Annalen Bd. 50 pag. 554) suchte ich folgende zwei Gesetze für die Dichtigkeit der festen und flüssigen Substanzen zu entwickeln:

1) *„Das Molecularvolum (Aequivalentvolum) eines zusammengesetzten Körpers ist die Summe der Volume, welche seinen Bestandtheilen oder Elementen zukommen."*

Ich nannte diess das Grundgesetz.

2) „Jedes Element existirt jedoch in verschiedenen Verbindungen in solchen ungleichen (polymorphen) Zuständen, dass das Volum seines Aequivalents im Verhältniss der Zahlen 1 : 2 : 3 : 4 . . . . veränderlich ist."

Ich nannte diess das Condensationsgesetz.

Wenige Monate darauf (im Januar des Jahres 1841, *Poggendorff's* Annalen, Bd. 52 pag. 288) habe ich diese Theorie durch folgende Sätze ergänzt:

3) „Die Gleichheit oder ein einfaches Verhältniss der Molecularvolume (Atomvolume) findet statt:
   a) bei gasförmigen Körpern, wenn sie bei *gleicher* Temperatur, *gleichem* Druck ausgesetzt sind, oder *gleiche* Spannkräfte haben;
   b) bei *flüssigen* Körpern in solchen *ungleichen* Temperaturzuständen, bei welchen ihre *Dämpfe gleiche Elasticität* haben;
   c) bei *festen* Körpern vermuthlich bei solchen ungleichen Temperaturen, welche entsprechende Abstände von jenen Temperaturen haben, bei welchen die Körper anfangen, *Schmelzwärme* zu binden."

Den Satz 3 habe ich in meiner Schrift „die Molecularvolume der chemischen Verbindungen. Mannheim 1843, näher su entwickeln versucht."

Was fehlt an dieser Theorie, dass sie die Mittel zur Vorausbestimmung des specifischen Gewichts *der Flüssigkeiten*, wie ich diess im vorigen Paragraphen versucht habe, bereits vollständig enthalte?

Die Antwort wird Jeder leicht geben können; es fehlt die Erfahrung, dass bei den Flüssigkeiten keine *Condensationen beobachtet werden*. Fügen wir zu den bereits im Jahre 1840 von mir gefundenen Sätzen den Satz hinzu, dass bei *Flüssigkeiten*

keine Condensationen beobachtet werden, so enthalten sie die Gesetze *vollständig*, welche in dieser Schrift entwickelt sind.

Ausser dem hier erwähnten Satze, kann bisher ungeachtet aller folgenden auf jene erste Arbeit gegründeten Bemühungen von *Kopp* und von mir zu den obigen Sätzen nicht ein allgemeiner Satz hinzugefügt werden.

Gleichwohl hat noch Niemand bisher dieser Theorie die Ehre einer Erwähnung gegönnt, wo es sich um die *Anerkennung* der Fortschritte auf diesem Gebiete des Wissens handelte. Die Zukunft wird hierin eine grosse wissenschaftliche Ungerechtigkeit erkennen.

Ich gehe hier nicht auf eine Discussion des zweiten Satzes ein, der die Condensationen bei festen Körpern betrifft. Die weitere Entwickelung dieser Untersuchungen wird bei anderer Gelegenheit hiezu Veranlassung geben.

Ich muss jedoch obige Sätze, so wie sie für die Flüssigkeiten gegeben wurden, noch einer näheren Prüfung in Bezug auf die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme unterwerfen.

§. 54.

Wie haben im §. 26 gesehen, dass das Volum des Aethers bei 40° unter seiner Siedhitze zum Volum des Alkohols bei 40° unter dessen Siedhitze im Verhältniss der ganzen Zahlen 5 zu 3 steht. Durch Messung der Contractionen, welche beide Flüssigkeiten von der Siedhitze ab durch Abkühlung um gleich viel Grade erleiden, hat *Gay-Lussac* das specifische Gewicht derselben bei ihrer respectiven Siedhitze bestimmt; er fand das des Alkohols zu 0.73869, das des Aethers zu 0.69739. Das Aequivalentgewicht des Alkohols $= C_4\, H_{12}\, O_2$ ist 46, das Molecularvolum des Alkohols bei dessen Siedhitze berechnet sich hiernach zu $\frac{46}{0.73869} = 62.3$; stünden die Volume des Alkohols und Aethers bei correspondirenden Temperaturen *streng* in *gleichen* Verhältnissen, so müsste das Volum des Aethers bei dessen Siedhitze $\frac{5}{3} \times 62.3 = 102.5$ sein; aus *Gay-Luzsac's* Messung des specifischen Gewichts des

Aethers $= C_8 H_{20} O_2$ bei seiner Siedhitze und aus seinem Aequivalentgewicht $= 74$ berechnet sich dasselbe jedoch zu $\frac{74}{0.69739}$ $= 106.1$, d. i. um $3\frac{1}{2}\%$ grösser.

Bei 40° unter der Siedhitze, sahen wir, ist das Molecularvolum des Alkohols nach *Gay-Lussac's* Beobachtungen $= 59.4$; hieraus berechnet sich das des Aethers zu $\frac{5}{3} \times 59.5 = 99.0$; nach *Gay-Lussac's* Beobachtungen berechnet es sich bei 40° unter seiner Siedhitze zu 99.9; also nur noch $\frac{9}{10}\%$ zu gross.

Bei 55° unter der Siedhitze berechnet sich das Molecularvolum des Alkohols zu 58.5, und das des Aethers hieraus zu $\frac{5}{3} \times 58.5 = 97.5$; aus *Gay-Lussac's* Beobachtungen aber zu 97.8, also nicht mehr $\frac{1}{3}\%$ zu gross.

Obgleich daher unser Gesetz, dass die Molecularvolume der Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen in einfachen Verhältnissen stehen, für Aether und Alkohol bei Temperaturen, die sich einigermassen von der Siedhitze entfernen, vollkommen durch die Beobachtung bestätigt wird, so scheint sich doch dieses einfache Verhältniss mit der Temperatur etwas zu ändern, und wenn diess der Fall ist, so ist das Gesetz nur eine Näherung; es ist nicht mehr *exact*; denn wäre es exact, so müsste das Verhältniss der Volume zweier Flüssigkeiten bei *allen* correspondirenden Temperaturen dasselbe bleiben; es müssten die Contractionen der Flüssigkeiten durch Abkühlung von ihrer Siedhitze ab im nämlichen Verhältniss stehen, wie ihre Volume selbst bei irgend welchen correspondirenden Temperaturen. Denn seien für irgend welche correspondirende Temperaturen die Volume zweier Flüssigkeiten mv und $m'v$, wo m und m' ganze Zahlen bedeuten; und seien δ und δ' die Contractionen dieser Flüssigkeiten, wenn sie beide um gleich viel Grade bis zu zwei anderen correspondirenden Temperaturen abgekühlt werden; so müssen sich die neuen Volume beider Flüssigkeiten wieder wie die ganzen Zahlen m und m' verhalten, wenn das Gesetz exact ist; die neuen Volume sind aber dann $mv - \delta$ und $m'v - \delta'$; und man hat daher die Proportion $mv - \delta : m'v - \delta' = m : m'$

$$\text{also } mm'v - m'\delta = mm'v - m\delta'$$

$$\text{und } m'\delta = m\delta'$$

woraus folgt, dass $\delta : \delta' = m : m'$ sein muss. Die Ausdehnungen oder Contractionen zweier Flüssigkeiten für gleich viel Grade von correspondirenden Temperaturen auf oder ab müssten also im nämlichen Verhältniss stehen, wie die Volume der Flüssigkeiten selbst bei correspondirenden Temperaturen, wenn das Gesetz exact wäre.

Da *Gay-Lussac's* mehrerwähnte Messungen fast den einzigen Anhaltspunkt für die Untersuchung dieser Frage bilden, so erlaube ich mir, das Resultat derselben hier anzugeben.

Die Contractionen sind ausgedrückt in Tausendtheilen des Volums bei Siedhitze.

Wahre Zusammenziehung von den respectiven Siedpunkten ab.

Temperatur.	Wasser.	Alkohol.	Schwefelkohlenstoff.	Aether.
10°	6.65	11.24	12.08	16.01
20°	13.02	23.41	23.80	30.92
30°	18.95	34.37	35.05	45.04
40°	24.20	45.66	45.67	58.57
50°	28.61	56.37	55.52	71.79
60°	31.96	66.23	64.48	
70°	34.09	74.93		

Wir haben im §. 52 angenommen, das Volum des Aethers stehe zu dem Volum des Alkohols im Verhältniss der Zahlen 10 : 6. Wäre die Annahme exact der Natur entsprechend, so müssten die gemessenen Contractionen des Aethers sich zu denen des Alkohols ebenfalls verhalten wie 10 : 6, wenn sie für Molecularvolume berechnet werden. Indem ich diese berechneten Werthe gebe, füge ich zugleich die für Molecularvolume berechneten Contractionen des Wassers und Schwefelkohlenstoffs zum Zwecke anderweitiger Betrachtungen bei.

Contractionen der respectiven Molecularvolume von den Siedpunkten ab.

Temperaturen.	Wasser.	Alkohol.	Schwefel-Kohlenstoff.	Aether.
10°	0.125	0.700	0.752	1.699
20°	0.244	1.458	1.481	3.281
30°	0.355	2.140	2.181	4.779
40°	0.453	2.843	2.842	6.215
50°	0.536	3.510	3.455	7.618
60°	0.599	4.124	4.013	
70°	0.639	4.666		

Wäre unser Gesetz exact, so sollte man erwarten, dass die Contractionen des Aethers zu denen des Alkohols sich verhalten wie 10 : 6, sie betragen jedoch, wie ein Blick auf die Tafel zeigt, für alle Temperaturen mehr als das Doppelte von den Contractionen des Alkohols. Unser Gesetz scheint daher nur eine *Näherung* zu sein, welche jedoch, wie wir bereits gesehen haben, die Beobachtungen mit überraschender Genauigkeit wiedergibt.

In einem Falle stimmen auch *Gay-Lussac's* Beobachtungen mit unserem Gesetze völlig überein. Das Molecularvolum des Schwefelkohlenstoffs $= C_2 S_4$ (4 Vol. in Gasform) ist nämlich genau gleich dem Molecularvolum des Alkohols; seine Contractionen sind ebenfalls denen des Alkohols gleich.

In Betreff der Contractionen der anderen Flüssigkeiten, des Wassers und Aethers, weiss ich zur Zeit zur Erklärung der Beobachtung nichts beizubringen. Es kann nach den im §. 52 zusammengestellten Fällen scheinen, als ob das Volum des Kohlenstoffs bei kleinen Abständen von der Siedhitze etwas grösser wäre, als das des Sauerstoffs und Wasserstoffs, und als ob auch die Contractionen des Kohlenstoffs grösser seien, als die Contractionen der beiden anderen Elemente. Es scheint mir jedoch, dass die Beobachtungen noch zu unvollständig sind, als dass man auf ein solches Verhält-

niss mit Sicherheit schliessen dürfte. Ich muss jedoch noch einiger früherer Ansichten erwähnen, welche aufgestellt worden sind.

§. 55.

Persoz hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die Contractionen des Aethers und Wassers im Verhältniss der Zahlen 12 : 6 : 1 stehen, wenn sie für die Molecularvolume der betreffenden Flüssigkeiten genommen werden. (Introduction à la Chimie moléculaire p. 227). Ich will diese Ansicht hier einer näheren Prüfung unterwerfen, indem ich die Differenzen suche, welche zwischen der Rechnung nach dieser Annahme und der Beobachtung sich ergeben. Den Schwefelkohlenstoff nehme ich dabei nicht mit auf, da seine Contractionen denen des Alkohols vollkommen entsprechen; was in Betreff des Alkohols gefunden wird, gilt auch in Betreff des Schwefelkohlenstoffs.

Temp.	Contraction des Wassers.	6mal Contraction des Wassers	Contraction des Alkohols.	Differenz.	12mal Contraction des Wassers.	Contraction des Aethers.	Differenz.
10°	0.125	0 750	0.700	—0.050	1.500	1.699	+0.199
20°	0.244	1.464	1.458	—0.006	2.928	3.281	0.353
30°	0.355	2.130	2.140	+0.010	4.260	4.779	0.519
40°	0.453	2 718	2.843	+0.125	5.436	6.215	0.779
50°	0.536	3.216	3.510	+0.294	6.432	7.618	1.186
60°	0.599	3.594	4.124	+0.530			
70°	0.639	2.834	5.666	+1.832			

Persoz's Annahme nähert sich, wie man sieht, der Wahrheit; aber man könnte nur dann annehmen, dass sie der Wahrheit entspreche, wenn die Differenzen zwischen der Rechnung und Beobachtung bald positiv, bald negativ wären, oder wenn sie um einen nahe constanten Werth schwankten. Diese Differenzen wachsen aber sehr rasch mit dem Abstand von der Siedhitze; die Annahme entspricht daher nicht der Erfahrung.

Später, nachdem ich den Satz aufgestellt hatte, dass die Volume der Flüssigkeiten bei entsprechenden Temperaturen in einfachen Verhältnissen stehen, hat *Kopp* in *Poggendorff's* Annalen, Band 55, in einem Aufsatz „über die Berücksichtigung der Temperatur bei Vergleichung der specifischen Volume" die Annahme gemacht, das Volum des Alkohols sei gleich dem Volum des Aethers + dem Volum des Wassers, wenn diese Volume für entsprechende Temperaturen genommen werden. Wenn die Annahme der Erfahrung entspricht, so müssen die Contractionen des Alkohols gleich den Contractionen des Aethers + den Contractionen des Wassers sein; das Aequivalent des Aethers, und also auch seine Contractionen, müssen nach dieser Annahme natürlich halb so gross genommen werden, als oben. Prüfen wir sie in dieser Hinsicht:

Temperatur.	Contraction des Wassers.	Contraction des Aethers.	Summe beider.	Contraction des Alkohols.	Differenz.
10°	0.062	0.849	0.911	0.700	— 0.211
20°	0.122	1.641	1.763	1.458	— 0.305
30°	0.177	2.389	2.566	2.140	— 0.426
40°	0.227	3.107	3.334	2.843	— 0.491
50°	0.268	3.809	4.077	3.510	— 0.567

Auch hier nehmen die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung mit dem Abstand von der Siedhitze regelmässig zu; auch diese Annahme, obwohl die Beobachtungen sehr nahe wiedergebend, scheint doch nicht das wahre Verhältniss derselben auszudrücken. Die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung wird bei 50° schon nahe $^1/_6$ des Werths der Beobachtung. Ich glaube übrigens im Vorhergehenden gezeigt zu haben, dass das Aequivalent des Aethers doppelt so gross ist, als es hier vorausgesetzt wird, und dass der Alkohol nicht als Aether-Hydrat betrachtet werden kann; es liegt hiernach zu obiger Annahme auch gar kein Grund mehr vor. Dennoch könnten die *Elemente* im Alkohol, Aether und Wasser mög-

licherweise so combinirt seyn, dass *diese* Ansicht der Wahrheit sehr nahe käme.

In meiner mehrerwähnten Schrift „die Molecularvolume der chemischen Verbindungen" habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Volume von Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether bei ihrer respectiven Siedhitze nach *Gay-Lussac's* Beobachtungen exact im Verhältniss der ganzen Zahlen 3:20:10:17 stehen, wenn die Aequivalente von Aether und Schwefelkohlenstoff nach der bisher üblichen Ansicht angenommen werden, und dass dieses Verhältniss für andere correspondirende Temperaturen sehr nahe dasselbe bleibt. Ich glaubte hierin einen Beleg für den Satz zu erkennen, dass die Molecularvolume der Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen im Verhältniss ganzer Zahlen stehen, und habe auf ähnliche Verhältnisse noch bei einer Reihe anderer Flüssigkeiten aufmerksam gemacht. Aber auch *diese* Ansicht wird durch die von *Gay-Lussac* gemessenen *Contractionen*, die nach derselben das gleiche Verhältniss, wie die Volume der betreffenden Flüssigkeiten selbst haben müssten, *nicht* bestätigt.

Es scheint mir daher, dass alle bisherigen Annahmen zur Erklärung der *Contractionen*, welche *Gay-Lussac* beobachtet hat, nichts Wesentliches beigetragen haben; diese bleiben noch unbegriffen, und nur allein der Satz, dass die Molecularvolume der Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen im Verhältniss sehr einfacher ganzer Zahlen stehen, bleibt als eine Näherung stehen, welche, wie wir im §. 52 gesehen haben, die Beobachtungen mit überraschender Genauigkeit widergibt, und welche gestattet, das specifische Gewicht einer Flüssigkeit, deren Elementarzusammensetzung und Siedhitze gegeben ist, im Allgemeinen innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen theoretisch voraus zu bestimmen.

§. 56.

Ich kehre wieder zurück zur Betrachtung der Constitution der Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde.

Es ist mir noch eine Regelmässigkeit aufgefallen, deren richtige Würdigung zu sehr merkwürdigen Resultaten führt. Diese betrifft nämlich mehrere Substanzen, welche sich durch ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff $= H_4$ ihrer Ele-

mentarzusammensetzung nach unterscheiden. Die Siedhitze differirt hier für jedes Aequivalent Wasserstoff um drei Grade, jedoch wird dieselbe durch den Wasserstoff um so viel *erniedrigt.*

1.

			Siedhitze	Differenz
$C_{20}H_{32}$	4 Vol.	Citronenöl	165° Soubeiran und Capitaine	
			167° Saussure	−2° bis −4°
$C_{20}H_{36}$	4 Vol.	Menthen	163° Walter	

2.

$C_{20}H_{36}$	4 Vol.	Menthen	163° Walter	— 3°
$C_{20}H_{40}$	4 Vol.	Amilen	160° Cahours	

3.

$C_{20}H_{40}O_2$	?	Pfeffermünz-stearopten	214° Walter	— 2°
$C_{20}H_{36}O_2$	?	Camphora de Barros	212° Peligot	

Diese Relation ist mir besonders dadurch merkwürdig geworden, dass ich versuchte, das Aetherigen = $C_2H_8O_2$ auf andere Radicale zurückzuführen. Betrachtet man dasselbe nun als Bihydrür des Kohlenoxyds, als $(H_4)_2 . C_2O_2$, und vergleicht man seinen Einfluss auf die Siedhitze mit demjenigen des Kohlenoxyds, so findet man, dass durch den Wasserstoff die Siedhitze hier um eben so viel erniedrigt wird, als in den vorhin angegebenen Fällen.

Das Kohlenoxyd erhöht die Siedhitze um 57° (§. 37), das Bihydrür des Kohlenoxyds nur um 51° (§. 43), die Differenz ist — 6°, also für ein Aequivalent Wasserstoff — 3°, genau wie in den vorigen Fällen. Ist das Aetherigen ein Hydrür, so ist eine grosse Zahl aller flüchtigen Verbindungen sogleich zu dieser Klasse zu rechnen, alle Aetherarten, welche Aetherigen enthalten. Auch sehr viele Kohlenwasserstoffe scheinen

es zu seyn. Nimmt man in der That an, dass der Wasserstoff selbst als organisches Radical betrachtet werden könne, und dass er die Siedhitze um 3° erniedrige, so lässt sich die Constitution vieler Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde, über die wir bisher keinen Aufschluss erhalten haben, mit grosser Wahrscheinlichkeit angeben, ihre beobachtete Siedhitze mit Genauigkeit berechnen.

§. 57.

Menthen und Amilen geben sich, wie wir oben gesehen haben, als Hydrüre zu erkennen; und das Citronenöl scheint sich mit ihnen in eine Reihe zu stellen.

Citronenöl, Citrilen, Citronyl.

Die Siedhitze des *Citronenöls* = $C_{20} H_{32}$ ist beobachtet von *Soubeiran* und *Capitaine* zu 165°, von *Saussure* zu 167°. Betrachtet man dasselbe als Tetraformyl-Biëlayl-Bihydrogen = $C_{16} H_{16} . C_4 H_8 . H_8$, so berechnet sich seine Siedhitze aus dem Benzin wie folgt: 86°, Siedhitze des Benzins, 52° für ein Aequivalent Formyl, 2 × 17° = 34° für 2 Aequivalente Elayl, — 6° für 2 Aequivalente Hydrogen, gibt 86° + 52° + 34° — 6° = 172° — 6° = 166°.

Die Siedhitze des *Citrilens* = $C_{20} H_{32}$ haben *Soubeiran* und *Capitaine* gefunden zu 168° bis 175°. Setzt sich das Elayl des Citronenöls theilweise oder ganz in Methylen um, so steigt die Siedhitze um 4° bis 8°, sie berechnet sich also zu 170° und 174°.

Wachholderöl.

Das *Wachholderöl* = $C_{20} H_{32}$ siedet je nach seinem Ursprung bei 155° bis 163° (*Soubeiran* und *Capitaine*), bei 155° nach *Blanchet* und *Sell*. Es lässt sich betrachten als Triformyl-Tetraëlayl-Hydrogen = $C_{12} H_{12} . C_8 H_{16} . H_4$. Seine Siedhitze berechnet sich zu 86° für das Benzin, 4 × 17° = 68° für das Tetraëlayl, — 3° für das Hydrogen; diess gibt: 86° + 68° — 3° = 154° — 3° = 151°. Setzen sich nun ein, zwei, drei oder vier Aequivalente Elayl in Methylen um, so steigt die Siedhitze auf respective 155°, 159°, 163°, 167°. Das gewöhnliche Wach-

holderöl scheint ein Gemenge dieser isomeren Substanzen zu seyn.

Pomeranzenöl.

Das *Pomeranzenöl* = $C_{20} H_{32}$ (4 Vol. Gas) siedet nach *Soubeiran* und *Capitaine* bei 180°. Es scheint Penta-Formyl-Trihydrogen = $C_{20} H_{20}$. H_{12}; seine Siedhitze berechnet sich zu 181°. Man sieht, wie hierdurch wenigstens ein *wahrscheinlicher* Erklärungsgrund für die ganze Schaar der mit dem Terpentinöl isomeren Substanzen gefunden ist. Man muss sich mit solchen Erklärungsweisen in Acht nehmen, um nicht in's Gebiet der Willkür zu gerathen, da es Fälle gibt, in welchen zwei verschiedene Ansichten nahe zur nämlichen berechneten Siedhitze führen; wie z. B. die für das Terpentinöl und Wachholderöl. (Die aus dem Terpentinöl dargestellten Substanzen (§. 42) lassen sich jedoch nur aus der für das Terpentinöl, nicht aus der für das Wachholderöl angenommenen Constitution erklären). Aber diese Ansichten scheinen mir jedenfalls ein Gewinn da, wo man bisher sich so sehr im Dunkeln befand, dass man eine Erklärung der Constitution dieser mannigfaltigen Substanzen noch nicht einmal versuchen konnte.

Menthen.

Das Citronenöl war nach dem obigen Tetraformyl-Biëlayl-Bihydrogen; seine berechnete Siedhitze 166°. Das *Menthen* ist nun nach der im vorigen Paragraphen mitgetheilten Relation nichts anderes als Citronyl-Hydrogen = $C_{16} H_{16}$. $C_4 H_8$. H_{12}, seine Siedhitze berechnet sich zu 163° und ist auch so von *Walter* beobachtet.

Amilen.

Das *Amilen* ist nach der im vorigen Paragraphen mitgetheilten Relation Menthen-Hydrogen, oder Citronyl-Bihydrogen = $C_{16} H_{16}$. $C_4 H_8$. H_{16}; seine Siedhitze berechnet sich zu 160°; sie ist ebenso von *Cahours* beobachtet.

§. 58.

Die Constitution einiger anderer Körper ergiebt sich nun ebenfalls unmittelbar.

Campher.

Der *Campher* war nach §. 9 Menthen, in welchem ein Aequivalent Elayl durch ein Aequivalent Kohlenoxyd ersetzt ist. Das Kohlenoxyd erhöht die Siedhitze um 57°, das Elayl um 17°, die Differenz ist 40°; die Siedhitze des Camphers berechnet sich also 40° höher, als die Siedhitze des Menthens; diese war 163°; die Siedhitze des Camphers muss also 163° + 40° = 203° seyn. *Dumas* beobachtete 204°.

Camphogen.

Das *Camphogen* oder *Cymin* lässt sich betrachten als Tetraformyl-Biëlayl-Hydrogen = $C_{16} H_{16}$. $C_4 H_8$. H_4; und stellt sich dann in eine Reihe mit dem Citronyl, Menthen und Amilen; seine Siedhitze berechnet sich 3° höher als die Siedhitze des Citronenöls, also je nach dem ein oder zwei Aequivalente Elayl in Methylen sich umsetzten zu 169°, 173° und 177°. *Delalande* beobachte 175°, *Gerhardt* und *Cahours* beobachteten für das Cymin 165° und 175°.

Campholen.

Das *Campholen* = $C_{18} H_{32}$ (4 Vol. Gas) lässt sich betrachten als Biformyl-Pentamethylen-Hydrogen = $C_8 H_8$. $C_{10} H_{20}$. H_4; seine Siedhitze berechnet sich hiernach wie folgt: Siedhitze des Benzins = 86°, weniger 52° für ein Aequivalent Formyl, welches fehlt, mehr 5 × 21° = 105° für das Pentamethylen, weniger 3° für das Hydrogen; diess giebt: 86° — 52° + 105° — 3° = 191° — 55° = 136°; *Delalande* hat beobachtet 135°.

Elaën, Naphthen.

Das *Elaën* = $C_{16} H_{32}$ (4 Vol. Gas) lässt sich betrachten als Benzin-Biëlayl-Trihydrogen = $C_{12} H_{12}$. $C_4 H_8$. H_{12}; seine Siedhitze berechnet sich zu 86° + 2 × 17° — 3 × 3° = 86° + 34° — 9° = 120° — 9° = 111°. *Frémy* hat beobachtet 110°. Setzt sich hier ein Aequivalent Elayl in Methylen um, so erhöht sich die Siedhitze um 4°; sie wird 115°; das

Naphthen = $C_{16} H_{32}$ (4 Vol. Gas) siedet nach *Pelletier* und *Walter* bei 115°.

Ceten.

Das *Ceten* = $C_{32} H_{64}$ (4 Vol. Gas) kann angesehen werden als Pentaformyl-Hexaëlayl-Pentahydrogen = $C_{20} H_{20}$. $C_{12} H_{24}$. H_{20}.

Seine Siedhitze berechnet sich aus dem Benzin zu 86° + 2 × 52° + 6 × 17° — 5 × 3° = 86° + 104° + 102° — 15° = 292° — 15° = 277°. *Dumas* und *Peligot* haben beobachtet 275°. Sie geben an, dass sie dieselbe nicht mit der letzten Genauigkeit gemessen haben. Diese Ansicht ist unsicher, aber sie hat doch einen Grund. Im §. 7 schien das Ceten eine Hexamethylen-Verbindung des Amilens zu sein, weil die Ansicht, die wir dort noch nicht berichtigt haben konnten, als ob das Methylen die Siedhitze um 18° bis 20°, im Mittel um 19° erhöhe, genau mit jener Annahme übereinstimmte. Nachdem wir den wahren Einfluss des Methylens und Elayls auf die Siedhitze kennen gelernt haben, zeigt sich, dass das Ceten *nicht* in jenem Verhältnisse zum Amilen stehen kann. Jene Relation beruht, wie wir nun sehen, auf einem falschen Schein, dadurch hervorgegangen, dass wir das *Mittel* der für die Methylenverbindungen im §. 7 sich zeigenden Siedhitzedifferenzen nahmen, anstatt die äussersten Grenzwerthe. Ich liess die Relation stehen, weil sie *dort* den Fortgang der Betrachtungen nicht stört, weil sie schadlos am Wege liegt, den ich eingeschlagen habe, und ganz unverändert vorzeigen möchte, und weil sie, als eine durch *Mittelzahlen* mir selbst begegnete Täuschung, während ich eben fortwährend gegen ihren derartigen Gebrauch eifere, ein sprechendes Beispiel ist, wie sehr man sich vor ihrer Anwendung zu hüten hat.

Das Oel aus Mentha pulegium = $C_{20} H_{32} O_2$ siedet nach *Kane* bei 182° bis 188°. Es kann betrachtet werden als Benzin-Triëlayl-Kohlenoxyd-Bihydrogen = $C_2 O_2$. $C_{12} H_{12}$. $C_6 H_{12}$. H_8 ; es reiht sich dann dem Campher an. Seine Siedhitze berechnet sich zu 86° + 57° + 3 × 17° — 6° = 86° + 57° + 51° — 6° = 194° — 6° = 188°.

Auffallend ist mir, dass von den mit grosser Sorgfalt auf ihre Siedhitze, ihre Dampfdichte und Elementarzusammensetzung untersuchten Substanzen namentlich das *Aldehyd* und *Aceton* sich durch die bisherigen Radicale in keiner Weise genügend erklären lassen. Die Zukunft wird darüber ohne Zweifel Aufschluss geben; sei es, dass uns noch das eine oder andere Radical unbekannt ist; sei es, dass das eine oder andere der bis jetzt angenommenen Radicale, so wie das Methylen und Elayl in metameren Zuständen existirt.

§. 59.

In vier verschiedenen im Vorhergehenden mit Sicherheit nachgewiesenen Componenten scheinen die *Elemente* selbst in gleichem Zustande, mit gleichem Einfluss auf die Siedhitze enthalten zu sein; diese vier Componenten sind das Kohlenoxyd, die Kohlensäure, das Methylen und das Hydrogen. Das Kohlenoxyd $= C_2 O_2$ erhöht die Siedhitze um 57°, die Kohlensäure $= C_2 O_4$ um 90°. Sind die Elemente in beiden Componenten im gleichen Zustand enthalten, so kommt auf 2 Atome Sauerstoff, auf O_2, ein Einfluss auf die Siedhitze von 90° — 57° = 33°; ziehen wir diesen Einfluss des Sauerstoffs auf die Siedhitze von dem Einflusse des Kohlenoxyd's ab, so berechnet sich als Einfluss von 2 Atomen Kohlenstoff $= C_2$ der Werth 57° — 33° = 24°; ziehen wir den Einfluss von 4 O mit 2 × 33° = 66° von dem Einfluss der Kohlensäure $= C_2 O_4$ mit 90° ab, so berechnet sich der Einfluss von C_2 zu 90° — 66° = 24°; also genau ebenso. Das Methylen $= C_2 H_4$ erhöht die Siedhitze um 21°; das Hydrogen $= H_4$ erniedrigt dieselbe um 3°; ziehen wir den Einfluss des Hydrogens von dem Einfluss des Methylens ab, so berechnet sich für C_2 der Werth 21° — (— 3°) = 24°, also abermals genau derselbe Werth, wie für Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass das Methylen, das Kohlenoxyd und die Kohlensäure den *Kohlenstoff* $= C_2$ im *nämlichen* Molecularzustande mit einem Einfluss auf die Siedhitze von 24° enthalten; dass das Kohlenoxyd und die Kohlensäure ebenso den *Sauerstoff* $= O_2$ im nämlichen Molecularzustand mit einem Einfluss auf die Siedhitze von 33° enthalten und dass das Polyhydrogen und das Methylen den *Wasserstoff*

$= H_4$ im nämlichen Molecularzustand mit einem Einfluss auf die Siedhitze von — 3° enthalten.

Es lässt sich daher unser Gesetz, dass der Einfluss jedes Componenten auf die Siedhitze stets constant ist, selbst bis zu den *Elementen* verfolgen.

Nicht im gleichen Molecularzustand können diese Elemente im Hydratwasser $= H_4 O_2$, im Elayl $= C_2 H_4$ und im Formyl $= C_4 H_4$ enthalten sein. *Wie* die Elemente in diesen Radicalen enthalten sind, lässt sich, wie mir scheint, zur Zeit noch nicht mit einiger Sicherheit entscheiden.

§. 60.

Es lässt sich allgemein die Siedhitze jeder Substanz, deren Componenten gegeben sind, aus der Siedhitze jeder anderen Substanz, deren Componenten gegeben sind, berechnen. Berechnen wir z. B. die Siedhitze des Tetramethylens $= (C_2 H_4)_4$ aus der Siedhitze des Benzins, d. i. des Triformyls $= (C_4 H_4)_3$. Das Formyl erhöht die Siedhitze um 52°, das Triformyl also um 3 × 52° = 156°; das Methylen erhöht die Siedhitze um 21°; das Tetramethylen daher um 4 × 21° = 84°. Um die Siedhitze des Letzteren aus der Siedhitze des Benzins zu finden, muss man daher von der Siedhitze des Benzins = 86° zuerst den Einfluss des Triformyls mit 156° abziehen und dann den Einfluss des Tetramethylens mit 84° addiren; oder man muss allgemein den Einfluss der Componenten der Substanz, deren Siedhitze man berechnen will, addiren zu 86° — 156° = — 70°. Um die Siedhitze aller Substanzen aus derjenigen des Benzins zu berechnen, hat man daher von der Summe des Einflusses ihrer Componenten jedesmal 70° abzuziehen. Die Siedhitze des Tetramethylens berechnet sich daher zu 84° — 70° = 14°. *Bouchardat* hat einen Kohlenwasserstoff $= C_8 H_{16}$ beobachtet von der Siedhitze 14.°5 und Caoutchen genannt; dieser ist das Tetramethylen. Die Siedhitze des Tetraëlayls würde aus dem Benzin gefunden, wenn wir von dem Einfluss des Tetraëlayls = 4 × 17° = 68° wieder 70° abziehen; die Siedhitze des Tetraëlayls wäre daher 68° — 70° = — 2°; das ist *Faraday's* Ditetryl $= C_8 H_{16}$, welches unter 0° siedet, und bei — 17° flüssig gemacht wurde. Ganz auf die gleiche Weise berechnet sich die Siedhitze der Substanzen z. B. aus dem Alkohol. Der

Alkohol = $C_4 H_{12} O_2$ ist Biëlayl-Hydrat = $(C_2 H_4)_2 . H_4 O_2$. Er siedet bei 78°. Der Einfluss der Componenten des Alkohols auf die Siedhitze ist 2 × 17° = 34° für das Biëlayl und 113.°5 für das Hydratwasser, also im Ganzen 34° + 113.°5 = 147.°5. Diesen Einfluss muss man erst von der Siedhitze des Alkohols abziehen, um z. B. die Siedhitze des Benzins oder Triformyls = $(C_4 H_4)_3$ zu berechnen. Man muss also von dem Einfluss der Componenten der Substanz, deren Siedhitze aus derjenigen des Alkohols berechnet werden soll, noch abziehen 147.°5 — 78° = 69.°5; also eben so viel, wie bei dem Benzin. Die Siedhitze des Benzins findet man hiernach aus derjenigen des Alkohols zu 3 × 52° = 156° — 69.°5 = 86.°5. Beobachtet ist 86°.

Auf die angegebene Weise ist die berechnete Siedhitze für alle im Nachfolgenden anzuführenden Substanzen gefunden; indem jedesmal von der Summe des Einflusses der Componenten 70° bis 71° abgezogen wird. Der Einfluss der Componenten auf die Siedhitze, wie er oben angegeben ist, findet sicher nicht in runden Zahlen nach ganzen Graden statt. Aber die Bruchtheile von Graden ihres Einflusses können aus den bisherigen Beobachtungen unmöglich ermittelt werden, da diese weder genau genug sind, um auf Bruchtheile von Graden Sicherheit zu geben, noch sich auf einen völlig gleichen Barometerstand beziehen. Der Einfluss jener nicht bekannten Bruchtheile wird jedoch in den seltensten Fällen die berechnete Siedhitze um mehr als einen Grad afficiren, da er meistens mehr oder weniger compensirt wird. Die Rechnung schliesst sich daher den Beobachtungen nahe exact an, meist nur bis auf einen Grad Differenz, wenn man, wegen des Einflusses jener unbekannten Bruchtheile und des ungleichen Barometerstandes einen Spielraum von einem Grad lässt, und also jedesmal 70° bis 71° abzieht von der nach obigen Zahlen berechneten Summe des Einflusses aller Componenten einer Substanz.

Ich führe nun im folgenden Paragraphen die Substanzen, deren Componenten ich glaube ermittelt zu haben, mit Angabe ihrer so berechneten und ihrer beobachteten Siedhitze an. Es versteht sich, dass ihre Aequivalente stets so genommen sind, dass sie vier Volum in Gasform ausmachen. Sie ordnen sich in Reihen von merkwürdiger Regelmässigkeit und Einfachheit;

und ich kann die Existenz einer Menge von Gliedern dieser Reihen, die noch nicht beobachtet sind, mit genauer Angabe ihrer Siedhitze, ihres specifischen Gewichts und ihrer Dampfdichte vorhersagen.

§. 61.

Gruppirung der Substanzen in natürliche Reihen.

I. Hydrate.

a) Alkohole.

1) *Holzgeist* = $C_2 H_8 O_2$ ist Elaylhydrat.
$(C_2 H_4)^e . (H_4 O_2)$. Siedhitze: berechnet 59°.5 bis 60°.5; beobachtet 60° *Kane.*

2) *Alkohol* = $C_4 H_{12} O_2$ ist Biëlaylhydrat.
$(C_2 H_4)^e_2 . (H_4 O_2)$. Siedhitze: berechnet 76°.5 bis 77°.5; beobachtet 78°.4 *Gay-Lussac.*

3) Unbekannt = $C_6 H_{16} O_2$, d. i. Triëlaylhydrat.
$(C_2 H_4)^e_3 . (H_4 O_2)$. Siedhitze: berechnet 93°.5 bis 94°.5; nicht beobachtet.

4) Unbekannt = $C_8 H_{20} O_2$, d. i. Tetraëlaylhydrat.
$(C_2 H_4)^e_4 . (H_4 O_2)$. Siedhitze: berechnet 110°.5 bis 111°.5; nicht beobachtet.

5) Unbekannt = $C_{10} H_{24} O_2$, d. i. Pentaëlaylhydrat.
$(C_2 H_4)^e_5 . (H_4 O_2)$. Siedhitze: berechnet 127°.5 bis 128°.5; nicht beobachtet.

6) *Kartoffelfuselöl* = $C_{10} H_{24} O_2$, d. i. Methylen-Tetraëlaylhydrat.
$(C_2 H_4)^m . (C_2 H_4)^e_4 . (H_4 O_2)$. Siedhitze: berechnet 131°.5 bis 132°.5; beobachtet 132° *Cahours.*

Ich habe in der Reihe dieser Alkohole einige fehlende Glieder einzufügen versucht. Ich thue diess nur beispielshalber, um die Art dieser Vorausbestimmung von Substanzen deutlich zu machen. Im Folgenden werde ich in der Regel nur die beobachteten Glieder angeben; da es Jedem leicht ist, im Fall des Bedürfnisses die vorherzusehenden, noch fehlen-

den Glieder selbst zu ergänzen. Die Alkohole sind, wie wir sehen, Polyëlaylhydrate, in welchen jedoch zuweilen das Elayl in Methylen theilweise umgesetzt ist. Diese Umsetzung von Methylen in Elayl und umgekehrt, ist wie wir schon früher gesehen haben, eine der allgemeinsten Erscheinungen.

b) Säuren.

1) *Ameisensäurehydrat* = $C_2 H_4 O_4$; d. i. Kohlenoxydhydrat = $(C_2 O_2) . (H_4 O_2)$. Siedhitze berechnet = 100°.5 bis 101°.5; beobachtet 98°.5 *Liebig*. 100° *Bineau*

2) *Essigsäurehydrat* = $C_4 H_8 O_4$, d. i. Methylen-Kohlenoxydhydrat = $(C_2 H_4)^m . (C_2 O_2) . (H_4 O_2)$. Siedhitze berechnet 120°.5 bis 121°.5; beobachtet 120° *Dumas*

3) *Buttersäurehydrat* = $C_8 H_{16} O_4$, d. i. Trimethylenkohlenoxydhydrat = $(C_2 H_4)_3^m . (C_2 O_2) . (H_4 O_2)$. Siedhitze berechnet 162°.5 bis 163°.5; beobachtet 164° *Pelouze*.

4) *Valeriansäurehydrat* = $C_{10} H_{20} O_4$, d. i. Bimethylen-Biëlayl-Kohlenoxydhydrat = $(C_2 H_4)_2^m . (C_2 H_4)_2^e . (C_2 O_2)$ $(H_4 O_2)$. Siedhitze berechnet 175°.5 bis 176°.5; beobachtet 175° *Dumas* und *Stass*, 176° *L. L. Bonaparte*.

5) *Bernsteinsäurehydrat* = $C_8 H_{12} O_8$, d. i. Bimethylen-Kohlenoxyd-Kohlensäurehydrat = $(C_2 H_4)_2^m . (C_2 O_2) . (C_2 O_4) . (H_4 O_2)$. Siedhitze berechnet 231°.5 bis 232°.5, beobachtet 235° *d'Arcet*.

Die vier ersten Säuren sind Polymethylenkohlenoxydhydrate. Die Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure entstehen aus der Ameisensäure durch Combination derselben mit Methylen und Elayl auf ganz ähnliche Weise wie die diesen Säuren entsprechenden Alkohole aus dem Holzgeist.

Die Bernsteinsäure ist eine Combination der zwischen Essigsäure und Buttersäure liegenden nicht beobachteten Verbindung mit Kohlensäure.

II. Aetherarten.

1te Reihe.

1) *Ameisensaures Methyloxgd* = $C_4 H_8 O_4$, d. i. Bikohlenoxyd-Bihydrogen = $(C_2 O_2)_2 . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 37° bis 38°; beobachtet 36° bis 38° *Dumas* und *Peligot.*

2) *Essigsaures Methyloxyd* = $C_6 H_{12} O_4$, d. i. Methylen-Bikohlenoxyd-Bihydrogen $(C_2 H_4)^m . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 58° bis 59°; beobachtet 58° *Dumas.*

3) *Buttersaures Methyloxyd* = $C_{10} H_{20} O_4$, d i. Trimethylen-Bikohlenoxyd-Bihydrogen. $(C_2 H_4)_3^m . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 100° bis 101°; beobachtet 102° *Pelouze* und *Gélis.*

Diese Abtheilung ist dadurch charakterisirt, dass an die Stelle des Hydratwassers = $H_4 O_2$ der entsprechenden Säure jedesmal $(C_2 O_2) . (H_4)_2$, d. i. Kohlenoxyd-Bihydrogen tritt; dieses sind aber die Elemente des Holzgeistes, welche eine Umsetzung erfahren, indem sich derselbe mit der wasserfreien Säure verbindet.

2te Reihe.

1) *Ameisensaures Aethyloxyd* = $C_6 H_{12} O_4$, d. i. Elayl-Bikohlenoxyd-Bihydrogen. $(C_2 H_4)^e . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 54° bis 55°; beobachtet 53° *Liebig.*

2) *Essigsaures Aethyloxyd* = $C_8 H_{16} O_4$, d. i. Methylen-Elayl-Bikohlenoxyd-Bihydrogen. $(C_2 H_4)^m . (C_2 H_4)^e . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 75° bis 76°; beobachtet 74° *Dumas.*

3) *Buttersaures Aethyloxyd* = $C_{12} H_{24} O_4$, d. i. Methylen-Triëlayl-Bikohlenoxyd-Bihydrogen. $(C_2 H_4)^m . (C_2 H_4)_3^e . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 109° bis 110°; beobachtet 110° *Pelouze* und *Gélis;* 110° *Lerch.*

4) *Valeriansaures Aethyloxyd* = $C_{14} H_{28} O_4$, d. i. Trimethylen-Biëlayl-Bikohlenoxyd-Bihydrogen. $(C_2 H_4)_3^m . (C_2 H_4)_2^e$.

$(C_2 O_2)_2 . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 134° bis 135°; beobachtet 133°.5 *Otto.*

Diese Abtheilung ist dadurch charakterisirt, dass jedesmal die Elemente des *Alkohols,* umgesetzt in Elayl-Kohlenoxyd-Bihydrogen $= (C_2 H_4)^e . (C_2 O_2) . (H_4)_2$ an die Stelle des Hydratwassers $= H_4 O_2$ der Säure treten. Im buttersauren Aethyloxyd sind noch zwei Aequivalente Methylen der Säure in Elayl umgesetzt, im valeriansauren Aethyloxyd ein Aequivalent Elayl der Säure in Methylen. Es verbindet sich also nur die Hälfte des Elayls, welches der Alkohol enthält, als solches mit der wasserfreien Säure, der Holzgeist im Alkohol, das Elaylhydrat, erleidet dieselbe Umsetzung, wie in der vorigen Abtheilung.

3te Reihe.

Aether $= C_8 H_{20} O_2$, d. i. Methylen-Biëlayl-Kohlenoxyd-Bihydrogen. $(C_2 H_4)^m . (C_2 H_4)^e_2 . (C_2 O_2) . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 35° bis 36°; beobachtet 35°.7 *Gay-Lussac.*

Der Aether entsteht aus dem Alkohol auf ganz ähnliche Weise, wie der Essigäther aus der Essigsäure und dem Alkohol. Bei dem letzteren tritt Elayl-Kohlenoxyd-Bihydrogen an die Stelle des Hydratwassers der Säure; der Aether entsteht aus dem Alkohol, indem Methylen-Kohlenoxyd-Bihydrogen an die Stelle des Hydratwassers im Alkohol tritt.

Holzäther $= C_4 H_{12} O_2$, d. i. Elayl-Kohlenoxyd-Bihydrogen. $(C_2 H_4)^e . (C_2 O_2) . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet — 2° bis — 3°; beobachtet unter 0° *Dumas.*

Der Holzäther entsteht aus dem Holzgeist auf die nämliche Weise, wie der Essigholzäther aus dem Essigsäurehydrat. Im letzteren Fall tritt Kohlenoxyd-Bihydrogen an die Stelle des Hydratwassers der Säure, im ersteren Falle tritt Kohlenoxyd-Bihydrogen an die Stelle des Hydratwassers im Holzgeist.

4te Reihe.

1) *Kohlensäureäther* $= C_{10} H_{20} O_6$; d. i. Methylen-Biëlayl-Kohlenoxyd-Bihydrogen-Kohlensäure $(C_2 H_4)^m . (C_2 H_4)^e_2 . (C_2 O_2) . (H_4)_2 . (C_2 O_4)$. Siedhitze berechnet 125° bis 126°; beobachtet 125° bis 126° *Ettling*, 125° *Cahours.*

2) *Oxaläther* = $C_{12} H_{20} O_8$; d. i. Methylen-Biëlayl-Bikohlenoxyd-Bihydrogen-Kohlensäure $(C_2 H_4)^m . (C_2 H_4)_2^e . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2 . (C_2 O_4)$. Siedhitze berechnet 182° bis 183°; beobachtet 183° bis 184° *Dumas* und *Boullay*.

3) *Aconitäther* = $C_{16} H_{24} O_8$; d. i. Methylen-Biëlayl-Bikohlenoxyd-Bihydrogen-Formyl-Kohlensäure = $(C_2 H_4)^m . (C_2 H_4)_2^e . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2 . (C_4 H_4) . (C_2 O_4)$. Siedhitze berechnet 234° bis 235°; beobachtet 236° *Crasso*.

4) *Bernsteinäther* = $C_{18} H_{28} O_8$; d. i. Pentaëlayl-Bikohlenoxyd-Bihydrogen-Kohlensäure $(C_2 H_4)_5^e . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2 . (C_2 O_4)$. Siedhitze berechnet = 212° bis 213°; beobachtet 214° *d'Arcet*; 214° *Fehling*.

Diese Gruppe ist dadurch characterisirt, dass jedesmal der Aether selbst unverändert mit der wasserfreien Säure in Verbindung tritt. Nur im Bernsteinäther ist sowohl das Methylen des Aethers, als das Methylen der Säure in Elayl umgesetzt.

5te Reihe.

Essigsaures Amyloxyd = $C_{14} H_{28} O_4$; d. i. Methylen-Tetraëlayl-Bikohlenoxyd-Bihydrogen. $(C_2 H_4)^m . (C_2 H_4)_4^e . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 126° bis 127°; beobachtet 125° *Cahours*.

In dieser Aetherart treten die Elemente des Kartoffelfuselöls umgesetzt in Tetraëlayl-Kohlenoxyd-Bihydrogen an die Stelle des Hydratwassers der Säure. Der Holzgeist im Kartoffelfuselöl erleidet dieselbe Umsetzung seiner Bestandtheile, wie in den vorhergehenden Aetherarten; nur setzt sich zugleich das Aequivalent Methylen des Kartoffelfuselöls in Elayl um.

6te Reihe.

1) *Benzoësaures Methyloxyd* = $C_{16} H_{16} O_4$; d. i. Methylen-Triformyl-Kohlensäure. $(C_2 H_4)^m . (C_4 H_4)_3 . (C_2 O_4)$. Siedhitze berechnet 196° bis 197°; beobachtet 198°.5 *Dumas* und *Boullay*.

2) *Benzoësaures Aethyloxyd* = $C_{18} H_{20} O_4$; d. i. Biëlayl-Triformyl-Kohlensäure. $(C_2 H_4)_2^e . (C_4 H_4)_3 . (C_2 O_4)$. Siedhitze berechnet = 209° bis 210°; beobachtet 209° *Dumas* und *Boullay*.

3) ***Salicylsaures Methyloxyd***; Oel der Gaulthiera procumbens $= C_{16} H_{16} O_6$; d. i. Bimethylen-Biformyl-Kohlenoxyd-Kohlensäure. $(C_2 H_4)_2^m . (C_4 H_4)_2 . (C_2 O_2) . (C_2 O_4)$. Siedhitze berechnet 222° bis 223°; beobachtet 222° *Cahours.*

4) ***Zimmtsaures Methyloxyd*** $= C_{22} H_{24} O_4$; d. i. Biëlayl-Tetraformyl-Kohlensäure. $(C_2 H_4)_2^e . (C_4 H_4)_4 . (C_2 O_4)$. Siedhitze berechnet $=$ 261° bis 262°; beobachtet 260° *Marchand.*

Diese Aetherarten entstehen, indem sich ein oder zwei Aequivalente Elayl des betreffenden Alkohols unmittelbar mit der Säure verbinden oder sich auch dabei in Methylen umsetzen, wie im benzoësauren und salicylsauren Methyloxyd; aber die Componenten der *Säure selbst* erleiden dabei eine Umsetzung. Die Constitution dieser Säuren ist *nicht* die ihrer Elemente in dem Aether; aber *welches* ihre Constitution ist, das habe ich bis jetzt nicht auffinden können. Sie enthalten wahrscheinlich ein Radical, welches mir bis jetzt unbekannt ist.

7te Reihe.

1) ***Oel aus Mentha pulegium*** $= C_{20} H_{32} O_2$; d. i. Triëlayl-Triformyl-Kohlenoxyd-Bihydrogen. $(C_2 H_4)_3^e . (C_4 H_4)_3 . (C_2 O_2) . (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 187° bis 188°; beobachtet 182° bis 188° *Kane.*

2) *Campher* $= C_{20} H_{32} O_2$; d. i. Elayl-Tetraformyl-Kohlenoxyd-Trihydrogen. $(C_2 H_4)^e . (C_4 H_4)_4 . (C_2 O_2) . (H_4)_3$. Siedhitze berechnet $=$ 202° bis 203°; beobachtet 204° *Dumas.*

Diese Aetherarten entstehen wahrscheinlich durch unmittelbare Oxydation von Kohlenwasserstoffen, indem nur an die Stelle eines Aequivalents Elayl oder Methylen derselben Kohlenoxyd tritt. Der Campher entsteht auf diese Weise aus dem Menthen. Wahrscheinlich entstehen auch mehrere der vorher genannten Aetherarten auf die gleiche Weise aus Kohlenwasserstoffen.

III. Kohlenwasserstoffe.

1te Reihe.

1) *Benzin* = $C_{12} H_{12}$; d. i. Triformyl = $(H_4 H_4)_3$. Siedhitze berechnet 85° bis 86°; beobachtet 86° *Mitscherlich*, 85°.5 *Faraday*.

2) *Retinnaphtha oder Benzoën* = $C_{14} H_{16}$; d. i. Methylen-Triformyl = $(C_2 H_4)^m$ $(C_4 H_4)_3$ Siedhitze berechnet = 106° bis 107°; beobachtet 108° *Walter, Déville.*

3) *Dracyle* = $C_{16} H_{20}$; d. i Bimethylen-Triformyl. $(C_2 H_4)_2^m$. $(C_4 H_4)_3$. Siedhitze berechnet = 127° bis 128°; beobachtet 125° bis 127° *Glenard* und *Boudault.*

4) *Retinyl* = $C_{18} H_{24}$; d i. Trimethylen-Triformyl. $(C_2 H_4)_3^m$. $(C_4 H_4)_3$ Siedhitze berechnet = 148° bis 149°; beobachtet 150° *Walter.*

5) *Cumin* = $C_{18} H_{24}$; d. i. Bimethylen-Elayl-Triformyl = $(C_2 H_4)_2^m$. $(C_2 H_4)^e$. $(C_4 H_4)_3$. Siedhitze berechnet = 144° bis 145°; beobachtet 144° *Gerhardt* und *Cahours.*

Diese Reihe ist höchst merkwürdig, da sie reine Methylenverbindungen des Benzins enthält, und ohne dass ein Zwischenglied fehlte, durch die Beobachtungen bereits vollständig gegeben ist.

2te Reihe.

1) *Benzin* = $C_{12} H_{12}$ = Triformyl = $(C_4 H_4)_3$. Siedhitze berechnet = 85° bis 86°; beobachtet 86° *Mitscherlich.*

2) *Cinnamin* = $C_{16} H_{16}$ = Tetraformyl = $(C_4 H_4)_4$ Siedhitze berechnet = 137° bis 138°; beobachtet 140° *Gerhardt* und *Cahours*; 135° bis 140° *Couërbe.*

Diese Reihe enthält die Glieder der reinen Formylreihe. Sie führt zu den noch unbenannten Gliedern $C_8 H_8 = (C_4 H_4)_2$, mit der Siedhitze 33° bis 34°; $C_4 H_4$ mit der Siedhitze — 19° bis — 18° u. s fort.

3te Reihe.

1) *Caoutchen* = $C_8 H_{16}$; d. i. Tetramethylen = $(C_2 H_4)_4^m$. Siedhitze berechnet = 13° bis 14°; beobachtet = 14.°5 *Bouchardat.*

2) *Ditetryl* = $C_8 H_{16}$; d. i. Tetraëlayl = $(C_2 H_4)_4^e$. Siedhitze berechnet = — 2° bis — 3°; beobachtet unter 0° *Faraday.*

3) *Oleën* = $C_{12} H_{24}$; d. i. Hexamethylen = $(C_2 H_4)_6^m$ Siedhitze berechnet = 55° bis 56°; beobachtet = 55° *Frémy.*

Diess ist die reine Methylen- und Elaylreihe. Sie führt zu den noch unbekannten Gliedern: $(C_2 H_4)_3^m$ mit der Siedhitze — 7° bis — 8°; $(C_2 H_4)_2^m$ mit der Siedhitze — 28° bis — 29°, und $(C_2 H_4)^m$ mit der Siedhitze — 49° bis — 50°; und zu den Gliedern $(C_2 H_4)_3^e$, $(C_2 H_4)_2^e$, und $(C_2 H_4)^e$, das letztere mit der Siedhitze — 53° bis — 54°.

4te Reihe.

1) *Terebilen, Peucyl* = $C_{20} H_{32}$; d. i Hexaëlayl-Biformyl = $(C_2 H_4)_6^e \cdot (C_4 H_4)_2$. Siedhitze berechnet = 135° bis 136°; beobachtet 135° *Déville.*

2) *Tereben, Camphilen* oder *Dadyl* = $C_{20} H_{32}$; d. i. Bimethylen-Tetraëlayl-Biformyl $(C_2 H_4)_2^m \cdot (C_2 H_4)_4^e$ $(C_4 H_4)_2$. Siedhitze berechnet = 143° bis 144°; beobachtet 145° *Soubeiran* und *Capitaine.*

3) Das *Terpentinöl* = $C_{20} H_{32}$; d. i. Pentamethylen-Elayl-Biformyl $(C_2 H_4)_5^m \cdot (C_2 H_4)^e \cdot (C_4 H_4)_2$. Siedhitze berechnet = 155° bis 156°; beobachtet = 156° *Dumas.*

Für das gewöhnliche Terpentinöl haben *Blanchet* und *Sell* die Siedhitze gefunden zu 150° bis 165°, je nach dem Ursprung; es ist ein Gemisch aus den verschiedenen isomeren Oelen, welche, wie man leicht sieht, durch theilweise oder völlige Umsetzung des Hexaëlayls in Methylen hervorgebracht werden Diese Reihe kann daher die Terpentinölreihe genannt werden

5te Reihe.

Wachholderöl $= C_{20} H_{32}$; d. i. Methylen-Triëlayl-Triformyl-Hydrogen $= (C_2 H_4)^m \cdot (C_2 H_4)^e_3 \cdot (C_4 H_4)_3 : (H_4)$. Siedhitze berechnet 154° bis 155°; beobachtet 155° *Blanchet* und *Sell.*

Das gewöhnliche Wachholderöl ist ein Gemisch aus den isomeren Oelen, welche durch theilweise oder völlige Umsetzung des Methylens in Elayl und umgekehrt hervorgebracht werden. Die Siedhitze berechnet sich für die ganze so entstehende Reihe zu 150° bis 167°; *Soubeiran* und *Capitaine* haben beobachtet 155° bis 163°.

6te Reihe.

1) *Citronenöl* $= C_{20} H_{32}$; d. i. Biëlayl-Tetraformyl-Bihydrogen. $(C_2 H_4)^e_2 \cdot (C_4 H_4)_4 \cdot (H_4)_2$. Siedhitze berechnet 165° bis 166°; beobachtet 165° *Soubeiran* und *Capitaine,* 167° *Saussure.*

2) *Citrilen* oder *Citryl* $= C_{20} H_{32}$, ist ein Gemisch von Methylen-Elayl und von Bimethylen in Verbindung mit Tetraformyl-Bihydrogen.

   Die Siedhitze berechnet sich zu 169° bis 174°; *Blanchet* und *Sell* haben beobachtet 168° bis 175°.

Das gewöhnliche Citronenöl ist ein Gemisch aus allen dreien; denn die zuerst übergehenden Theile sieden nach *Soubeiran* und *Capitaine* bei 165°, die zuletzt übergehenden bei 175°; das sind genau die berechneten Grenzen.

7te Reihe.

Pomeranzenöl $= C_{20} H_{32}$; d. i. Pentaformyl-Trihydrogen, $(C_4 H_4)_5 \cdot (H_4)_3$. Siedhitze berechnet = 180° bis 181°; beobachtet 180° *Soubeiran* und *Capitaine.*

Man sieht, wie sich die Erklärung der ganzen Schaar von mit dem Terpentinöl isomeren Substanzen mit Leichtigkeit darbietet.

8te Reihe.

1) *Camphogen,* Oel aus Cuminum Cyminum $= C_{20} H_{28}$, d. i.

Bimethylen-Tetraformyl-Hydrogen. $(C_2 H_4)_2^m \cdot (C_4 H_4)_4 \cdot (H_4)$. Siedhitze berechnet 176 bis 177°; beobachtet 175° *Delalande.*

2) *Citronenöl*, $= C_{20} H_{32}$; d. i. Biëlayl-Tetraformyl-Bihydrogen.

3) *Menthen* $= C_{20} H_{36}$; d. i. Biëlayl-Tetraformyl-Trihydrogen; $(C_2 H_4)_2^e \cdot (C_4 H_4)_4 \cdot (H_4)_3$. Siedhitze berechnet = 162° bis 163°; beobachtet 163° *Walter.*

4) *Amilen* $= C_{20} H_{40}$; d. i. Biëlayl-Tetraformyl-Tetrahydrogen; $(C_2 H_4)_2^e \cdot (C_4 H_4)_4 \cdot (H_4)_4$. Siedhitze berechnet = 159° bis 160°; beobachtet 160° *Cahours.*

Diese Reihe ist eine reine Hydrogenreihe, in der ebenfalls kein Glied fehlt, nur ist in dem ersten das Biëlayl in Bimethylen umgesetzt.

Von einigen Substanzen, z. B. von oxalsaurem Methyloxyd, dessen Siedhitze *Dumas* und *Peligot* zu 161° angeben, so wie vom Salicyläther, dessen Siedhitze *Cahours* zu 225° angibt, kann mit Bestimmtheit gesagt werden, dass sie entweder nicht die Verbindungen sind, für welche sie gehalten werden, oder dass ihre Siedhitze nicht richtig beobachtet ist.

Eine Correction lässt sich aber nicht wohl versuchen, so lange die Dampfdichte dieser Substanzen nicht gemessen ist. Wollte man sie angeben, so müsste das oxalsaure Methyloxyd bei nicht mehr als 150°, der Salicyläther bei wenigstens 231° sieden

§. 63.

Die Resultate, welche mir aus den vorstehenden Untersuchungen hervorzugehen scheinen, sind:

1. Wenn die Siedhitze und die Dampfdichte oder das Aequivalent einer Substanz gegeben sind, so lassen sich ihre Componenten finden, so oft dieselbe nicht ohne Analogien ist, d. h. so oft sie nicht Componenten enthält, welche noch nicht gefunden sind, deren Einfluss auf die Siedhitze noch nicht ermittelt werden konnte.

2. Die Aequivalente fast aller organischen Substanzen machen in Gasform bei correspondirenden Abständen von ihrer Siedhitze gleiches Volum aus.

3. Das Volum der Substanzen im liquiden Zustand ist stets gleich der Summe der Volume ihrer Elemente; die Elemente selbst haben jedoch bei correspondirenden Abständen von der Siedhitze merklich gleiches Volum. Kennt man daher die Elementarzusammensetzung und die Siedhitze einer Substanz, so ist auch das specifische Gewicht der Flüssigkeit gegeben.

4. Es scheint, dass die Atomgewichte der meisten Metalle, so wie dieselben bisher in Gebrauch sind, um das Doppelte zu gross angenommen sind in Vergleich zu den Atomgewichten von Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod etc. Die bisher angenommenen Aequivalente der meisten organischen Substanzen lassen sich daher halbiren.

5 Kennt man nur die Componenten einer Substanz, so ist gegeben 1 ihr Aequivalent, 2 ihre Dampfdichte, 3. das specifische Gewicht der Flüssigkeit, 4. ihre Siedhitze.

Die Entwicklung ähnlicher Gesetze für die Chlor-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen hoffe ich in Bälde dem wissenschaftlichen Publicum vorlegen zu können.

§. 64.

Schlussbemerkungen.

Indem ich im vorhergehenden Paragraphen die Resultate zusammenstelle, zu welchen diese Untersuchungen zu führen scheinen, glaube ich noch Einiges sagen zu müssen über den Grad von Sicherheit, welchen ich denselben selbst zuerkennen möchte.

Ich halte die Ansichten über die Constitution der einzelnen Verbindungen, welche ich entwickelt habe, nicht für unveränderlich, oder unverbesserlich, also nicht für *definitiv* in der Form, in welcher ich sie gegeben habe Sie können es schon desshalb nicht seyn, weil in manchen Fällen verschiedene Ansichten *möglich* sind So haben wir gesehen, dass die *Elemente* im Kohlenoxyd, der Kohlensäure, dem Methylen und Hydrogen in gleichem Zustande enthalten sind; diess macht aber möglich, die Darstellung in vielen Fällen anders zu wählen, als ich es gethan habe. Statt Methylen-Kohlensäure $= C_2 H_4 . C_2 O_4$ kann man z. B. annehmen Bikohlenoxyd-Hydrogen $=$

$(C_2 H_2)_2 . H_4$; der Einfluss von Methylen-Kohlensäure auf die Siedhitze einer Substanz ist 21° + 90° = 111°; der Einfluss von Bikohlenoxyd-Hydrogen ist 2 × 57° — 3° = 114° — 3° = 111°; also ganz derselbe. Was enthält nun eine Substanz, z. B das essigsaure Methyloxyd $= (C_2 H_4)^m . (C_2 O_2)_2 . (H_4)_2$; ist es Methylen-Bikohlenoxyd-Bihydrogen, oder ist es Bimethylen-Kohlensäure-Hydrogen? Die gleiche Frage kann bei vielen anderen Substanzen gestellt werden.

Das Aetherigen $= C_2 H_8 O_2$ habe ich betrachtet als Kohlenoxyd-Bihydrogen $= C_2 O_2 . (H_4)_2$. Aber es lässt sich mit dem gleichen Rechte betrachten als $C_2 H_8 . O_2$ als das Oxyd eines Radicals, welches wie Sumpfgas zusammengesetzt ist, ich will es (um an das Gaz des marais zu erinnern) einen Augenblick Maryl nennen. Nimmt man als Einfluss des Maryl's $= C_2 H_8$ auf die Siedhitze 18° an, und als Einfluss des Sauerstoffs 33°, wie im Kohlenoxyd und der Kohlensäure (§. 60), so ist der Einfluss von Maryloxyd $= C_2 H_8 . O_2$ auf die Siedhitze einer Substanz = 18° + 33° = 51°, also derselbe wie des Kohlenoxyd-Bihydrogens, welcher 57° — 6° = 51° ist. Das Maryl enthält dann den Kohlenstoff und Wasserstoff gerade so, wie das Methylen und Hydrogen Wir können also überall statt Methylen-Hydrogen $= C_2 H_4 . H_4$ auch annehmen Maryl $= C_2 H_8$ als Component einer Substanz; ebenso können wir überall statt des Aetherigens, statt des Kohlenoxyd-Bihydrogens $= C_2 O_2 . (H_4)_2$ annehmen Maryloxyd $= C_2 H_8 . O_2$. Viele Aetherarten und Kohlenwasserstoffe würden dadurch eine Erklärung erhalten, die vielleicht Manchem noch annehmbarer erscheinen möchte, als die Annahme des Polyhydrogens. Alle Aetherarten der 1., 2., 3., 4 und 5. Reihe des §. 62 lassen sich mit dieser Annahme vollkommen gut darstellen. Sie hat ieles für sich, sie ist vielleicht besser, als die Darstellung, die ich gegeben habe Aber die Aetherarten der 7. Reihe, die Kohlenwasserstoffe der 6., 7. und 8 Reihe lassen sich nicht darstellen durch die Annahme des Maryls statt des Methylen-Hydrogens; und blos aus diesem Grunde habe ich vorläufig das Polyhydrogen als Radical beibehalten.

Ich halte die Existenz des Methylens, des Elayls und des Formyls für erwiesen, weil diese Radicale für sich selbst in polymeren Zuständen beobachtet worden sind Ich halte die Existenz des Kohlenoxyds und der Kohlensäure als organischer

Radicale für höchst wahrscheinlich, aber sie sind mit geringerer Sicherheit nachgewiesen, als die vorigen, weil sie nicht für sich in polymeren Zuständen beobachtet sind. Was das Polyhydrogen betrifft, so scheint mir dessen Existenz sehr fraglich; vielleicht muss dasselbe, wie ich oben gezeigt habe, durch das Maryl ersetzt werden, welches doch wenigstens das für sich hat, dass man eine gasförmige Verbindung kennt, die seiner Zusammensetzung entspricht.

Welches indess auch die Unbestimmtheit seyn mag, welche in Betreff der einzelnen Radicale übrig bleiben mag, diese Unbestimmtheit scheint sich mir nicht zu erstrecken auf den Zustand, in welchem sich die *Elemente* in einer Verbindung befinden; sie scheint mir keinen Einfluss zu haben auf die Ansicht von der relativen Molecularconstitution der Substanzen, welche aus den hier gegebenen Betrachtungen hervorgeht; sie hat auch keinen Einfluss auf die natürlichen *Reihen*, in welche sich die Substanzen nach dieser Ansicht gruppiren lassen, wie wir im §. 62 gesehen haben; und hierin scheint mir der bleibende Werth dieser Betrachtungen, dieser Ansichten zu liegen.

Es drängen sich ausserdem eine Menge Fragen auf, die ich bisher mit Stillschweigen übergangen habe. Schliessen, kann man fragen, die hier entwickelten Ansichten die Annahme von organischen Radicalen aus, die sich wie die Metalle mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod etc. verbinden können? Schliessen sie eine Annahme aus, die sich bisher in der organischen Chemie so fruchtbar erwiesen hat? Ich glaube es nicht; aber ich meine diese Frage erst dann deutlich beantworten zu können, wenn ich diese Betrachtungen auch auf die Schwefelverbindungen, die Chlorverbindungen etc. ausgedehnt habe. Es scheint mir, dass sich diese Frage dann einfach lösen werde; aber ich muss ihre Beantwortung bis dahin verschieben.

Ich möchte nur hier schon bemerken, dass es mir nicht in den Sinn kommt, als sei die Annahme von organischen Radicalen durch diese Betrachtungen überflüssig geworden oder widerlegt. In den einzelnen Radicalen, die man annimmt, werden sich Modificationen ergeben, aber das Princip, welches man bei ihrer Annahme befolgt, wird meiner Ansicht nach nicht *wesentlich* verändert werden.

Es entsteht die Frage, wie vertragen sich die hier entwickelten Ansichten von der Constitution der flüchtigen organischen

Substanzen mit ihren sonstigen *chemischen* Eigenschaften, mit ihrem Verhalten gegen Reagentien, mit den Zersetzungsproducten, welche man beobachtet hat. Obwohl ich mir in diesem Betreff meine Ansichten vielfach schon geprüft habe, so habe ich diese Frage doch ganz bei Seite liegen lassen, weil es mir scheint, dass ihre Beantwortung für jede einzelne Körpergruppe eine eigene Abhandlung, für jede einzelne Substanz eine specielle Darstellung erheische. Ich meine, zur Beantwortung dieser Frage für jede Körpergruppe sind diejenigen Chemiker am geschicktesten, welche sich mit dieser besonderen Körpergruppe vielfach beschäftigt haben. Ich bin der Ansicht, dass es Anmassung wäre, wenn ich diese Untersuchnng mir vorbehalten wollte; wenn ich auch gerne, so viel in meinen Kräften steht, so viel meine geringe Musse erlaubt, zu ihrer Lösung beitragen werde.

Ich habe mir nicht ein unendliches, ich habe mir zunächst ein wohlbegrenztes Feld der Untersuchung ausgewählt; ich suchte mir die Frage zu beantworten: zu welchen Ansichten führt eine consequente Discussion der physischen Eigenschaften, der Siedhitze und Dampfdichte der flüchtigen Substanzen. Ich glaube, dass der Versuch der Lösung dieser Frage manche bisher übliche Ansicht modificiren und berichtigen wird; so wie andererseits ein consequentes Studium der chemischen Eigenschaften die hier entwickelten Ansichten vielfach verbessern und berichtigen muss. Man muss daran kein Aergerniss nehmen, wenn ich manche noch sehr hypothetische Ansicht im Vorhergehenden mit einer Art Zuversicht hingestellt habe. Ich kann nun einmal nicht anders, als mit lebhafter Begeisterung eine wissenschaftliche Idee verfolgen, die mir neu und fruchtbar zugleich scheint. Während ich die Consequenzen einer solchen Idee verfolge, schwebt sie mir lebhaft vor; ich verfolge ihre Spur mit rascher wissenschaftlicher Begierde; meine Ausdrucksweise, meine Darstellung trägt das Gepräge davon. Aber diess schliesst nicht aus, dass ich, wenn die Consequenzen einer solchen Idee entwickelt sind, sie auch wieder zur Seite schiebe, um an sie selbst die Kritik zu legen; es schliesst nicht aus, dass ich fremde Kritik zu beachten geneigt bin. — Ich meine daher nicht, dass die hier entwickelten Ansichten als unbedingte Wahrheiten hinzunehmen seien;

ich glaube nur, dass ihre Darlegung, dass ihre Prüfung nicht ohne Nutzen bleiben könne.

Ich muss diese Bemerkungen ganz besonders auf den Theil dieser Untersuchungen beziehen, der das Resultat enthält, dass die Atomgewichte der meisten Metalle in Vergleich zu denen des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Kohlenstoffs, Stickstoffs, Schwefels, Chlors etc. um das Doppelte zu gross angenommen seien.

Wenn Jemand die Frage stellte: sollen also nun die Atomgewichte der Metalle halb so gross angenommen werden, als es bisher geschehen ist? so wäre ich gewiss der erste, welcher sagen würde: Nein, so schnell geht es nicht; ob das gestattet ist, muss erst noch von vielen anderen Seiten geprüft werden.

Gleichwohl ist es ein Resultat der Ansichten, die ich hier entwickelt habe, dass sie halbirt werden können. Die Frage, ob es gestattet sei, scheint mir daher einer ernsten und vielseitigen Prüfung werth, wozu *Gerhardt* bereits den Anfang gemacht hat.

Diese Bemerkungen schienen mir nöthig, damit es nicht den Anschein gewinne, als ob ich blosse Wahrscheinlichkeiten, die von Seite *dieser* Untersuchungen ein grosses Gewicht erlangen, für ausgemachte Wahrheiten hinstellen wolle, die keiner anderweitigen Prüfung mehr bedürftig seien.

Ich möchte noch bemerken, dass der Name Elayl, den ich für das Radical $C_2 H_4$ gebraucht habe, vielleicht nicht passend gefunden wird. Man hat angefangen, das ölbildende Gas $= C_4 H_8$ (4 Vol. Gas) Elayl zu nennen. Sollte der Name, den ich gebraucht habe, überhaupt gestattet sein, so müsste man das ölbildende Gas als Biëlayl betrachten; wobei immerhin noch unbestimmt bleibt, ob es nicht vielmehr die Constitution des Bimethylens hat; diess lässt sich im Augenblick nicht entscheiden, da die Siedhitze des ölbildenden Gases nicht bekannt ist. Ich hätte daher vielleicht besser gethan, den Ausdruck *Methamethylen* statt Elayl zu gebrauchen. In dem Zusammenhang, in welchem ich denselben jedoch hätte anwenden müssen, schien er mir allzulang.

